BHS II 9 146-3

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek:
Gruppe: II F
B Nr. 146

GMELIN-KRAUT's

HANDBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHE CHEMIE.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

D^{R}. KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHN. SCHULE ZU HANNOVER.

DRITTER BAND.

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1875.

HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN.

SECHSTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. KARL KRAUT,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER POLYTECHNISCHEN SCHULE ZU HANNOVER.

DRITTER BAND.

M E T A L L E.

BEARBEITET VON

Dr. S. M. JÖRGENSEN,

LECTOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU KOPENHAGEN.

MIT ABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1875.

Alle Rechte vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort
zum dritten Bande.

Der vorliegende dritte Band des Gmelin'schen Handbuchs ist in sechster Auflage von Herrn Dr. S. M. Jörgensen in Kopenhagen bearbeitet worden, und bleibe ich meinem Freunde für die Sorgfalt und den unablässigen Fleiß, welche er dieser Arbeit widmete, zu großem Danke verpflichtet. Die Uebertragung der krystallographischen Angaben in die Naumann'sche Ausdrucksweise hatte Herr Professor Guthe bis zum Kapitel Silber einschließlich vollendet, als der Tod ihn in München ereilte. Sein Nachfolger am hiesigen Polytechnikum, Herr Professor Ulrich, hat die Arbeit in der angefangenen Weise weitergeführt.

Die wenigen Seiten Berichtigungen und Ergänzungen, welche sich am Schluß dieses Bandes finden, fügen diejenigen Angaben dem Handbuch hinzu, die bei Bearbeitung des betreffenden Kapitels bereits veröffentlicht, aber damals von uns übersehen waren. Nach Abschluß des Druckes erschienene Arbeiten sind nicht mit in diese Ergänzungen aufgenommen. Da nun Ausarbeitung und Druck eines Bandes von 86 Bogen für menschliche Kräfte immer noch mehrere Jahre in Anspruch nehmen, so wird man in diesem 3. Bande, wie im Handbuch überhaupt, nicht alle Beobachtungen finden können, welche bis zum Tage der Ausgabe des Bandes bekannt geworden sind. Der Druck des Kapitels Zink begann im Frühjahr 1871, der des Inhaltsverzeichnisses wurde im August 1875 beendigt.

Hannover, August 1875.

Karl Kraut.

Inhalt
des dritten Bandes.

Metalle.

(Bearbeitet von S. M. Jörgensen.)

Kapitel XXXII. Zink.

Literatur, Geschichte, Vorkommen Seite 1. — Darstellung (Ergänz. S. 1377), Reinigung 1 bis 2. — Prüfung, Eigenschaften 3 bis 4. — Atomgewicht 4.

Zink und Sauerstoff: A. Zinksuboxyd 4. — B. Zinkoxyd (Ergänz. S. 1377) 4 bis 9. Gewässertes S. 9 bis 11. — C. Zinkhyperoxyd 9.

Zink und Wasserstoff: A. Wasserstoffzink 9. — B. Zinkwasserstoffgas 9. — C. Zinkoxydhydrat 9 bis 11. a. $Zn.O^2.H^2$ (Ergänz. S. 1377). — b. $Zn.O^2.H^2,H^2O$. — Zinkoxydsalze.

Zink und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffzink 11. — B. Kohlensaures Zinkoxyd 11 bis 12. a. Basische Salze. — b. Neutrales wasserfreies. — c. Neutrales gewässertes (Ergänz. S. 1377). — d. Saures.

Zink und Bor: Bors. Zinkoxyd 12. (Ergänz. S. 1377).

Zink und Phosphor: A. Phosphorzink 12 bis 14. (Ergänz. S. 1377). — a. Zn^3P^2. — b. ZnP^2. — c. α ZnP. β Zn^3P^4. γ ZnP^4. — Zinkoxyphosphür. — B. Unterphosphorigs. Zinkoxyd 14. — C. Phosphorigs. Zinkoxyd 14 bis 15. a. Gesättigtes wasserfreies. — b. Gesättigtes gewässertes. — c. $Zn^2O^4.P^2H^4O^3,3H^2O$. — d. Saure oder condensirte Salze. — D. Orthophosphors. Zinkoxyd 16. a. Gesättigtes. — b. Saures. — E. Pyrophosphors. Zinkoxyd 16. — F. Metaphosphors. Zinkoxyd 17. — G. Dimetaphosphors. Zinkoxyd 17. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — H. Phosphorwasserstoffzink (Ergänz.) 1377.

Zink und Schwefel: A. Schwefelzink 17 bis 20. a. Einfach. — Gewässertes (Ergänz. S. 1378). — b. Fünffach. — B. Zinkoxysulfid 20. a. ZnS, ZnO. — b. 4ZnS, ZnO. — C. Unterschwefligs. Zinkoxyd 20. — D. Pentathions. Zinkoxyd 20. — E. Tetrathions. Zinkoxyd 20. — F. Trithions. Zinkoxyd 20. — G. Schwefligs. Zinkoxyd 20. — H. Unterschwefels. Zinkoxyd 21. — I. Schwefels. Zinkoxyd 21 bis 26. 1. Basisches. a. $8ZnO,SO^3,2H^2O$. b. $6ZnO,SO^3,10H^2O$. c. $4ZnO,SO^3,2H^2O$. d. $4ZnO,SO^3\,10H^2O$ (Ergänz. S. 1378). e. Zweifachbasisch. — 2. Neutrales. a. Wasserfreies. b. Mit $1H^2O$. c. Mit $2H^2O$. d. Mit $3^1/_2H^2O$. e. Mit $5H^2O$. f. Mit $6H^2O$. g. Mit $7H^2O$. — 3. Saures. — K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelzink 26. — L. Schwefelphosphor-Schwefelzink 26.

Zink und Selen: A. Selenzink 26. — B. Selenigsaures Zinkoxyd 26 bis 27.

1. Neutrales. — 2. Saures. a. Zweifach. b. Vierfach. — C. Selensaures Zinkoxyd 27. a. Mit $5H^2O$. — b. Mit $6H^2O$.

Zink und Jod: A. Jodzink (Ergänz. S. 1378) 28. — B. Zinkoxyjodid 28. — C. Wässriges Zweifach-Jodzink 28. — D. Jods. Zinkoxyd 28. — E. Ueberjodsaures Zinkoxyd 28 bis 29. a bis e.

Zink und Brom: A. Bromzink (Ergänz. S. 1378) 29. — B. Broms. Zinkoxyd 29.

Zink und Chlor: A. Chlorzink 29 bis 30. a. Wasserfreies. b. Gewässertes. — B. Zinkoxychloride 31 bis 32. — C. Unterchlorigs. Zinkoxyd 32. — D. Chlorsaures Zinkoxyd 32. — E. Ueberchlorsaures Zinkoxyd 32. —

Zink und Fluor: A. Fluorzink 33. — B. Fluorwasserstoff-Fluorzink 33. — C. Fluorbor-Fluorzink 33.

Zink und Stickstoff: A. Zinknitrid 33. — B. Salpetrigs. Zinkoxyd 34. a. Basisches. — b. Neutrales. — C. Salpeters. Zinkoxyd 34 bis 35. 1. Basisch. — a. (Ergänz. S. 1378). b. $8ZnO,N^2O^5,4H^2O$. c. $4ZnO,N^2O^5,2H^2O$. d. $4ZnO,N^2O^5,3H^2O$. — 2. Neutrales (Berichtigung S. 1378). — D. Zinkamid 35. — E. Zinkammonium 35. — F. Zinkoxyd-Ammoniak 35. — G. Kohlens. Zinkoxyd-Ammoniak 36. — H. Borstickstoffzink 36. (Berichtigung S. 1378). — H*. Borsaures Zinkoxyd-Ammoniak 1378 (Ergänz.). — I. Orthophosphors. Zinkoxyd-Ammoniak 36 bis 37. — J. Pyrophosphors. Zinkoxyd-Ammoniak 37. — K. Metaphosphors. Zinkoxyd-Ammoniak 37. — L. Pyrophosphamins. Zinkoxyd 38. — M. Pyrophosphodiamins. Zinkoxyd 38. — N. Pyrophosphotriamins. Zinkoxyd 38. — O. Unterschwefligs. Zinkoxyd-Ammoniak 38. — P. Schwefligs. Zinkoxyd-Ammoniak 38. — Q. Unterschwefels. Zinkoxyd-Ammoniak 38. — R. Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak 38 bis 39. 1. Basisch. 2. Neutrales. a. $4NH^3,ZnO,SO^3$ (Ergänz. S. 1378). — b. $5NH^3,ZnO,SO^3$. — S. Schwefels. Ammonium-Zinkoxyd 39. — T. Thiophosphodiamins. Zinkoxyd 40. — U. Selens. Ammonium-Zinkoxyd 40. — V. Jodzink-Ammoniak 40 bis 41. a. $4NH^3,ZnJ^2$. b. $5NH^3,ZnJ^2$. — W. Jodzinkammonium 41. — X. Jods. Zinkoxyd-Ammoniak 41. — Y. Bromzink-Ammoniak 41. — Z. Bromzinkammonium 41. — AA. Broms. Zinkoxyd-Ammoniak 41. — BB. Chlorzink-Ammoniak 42. a. $5NH^3,ZnCl^2,H^2O$. — b. $4NH^3,ZnCl^2,H^2O$. — c. $2NH^3,ZnCl^2$ (Ergänz. 1378). — d. $NH^3,ZnCl^2$. — CC. Chlorzinkammonium 42 bis 44 a. $NH^4Cl,ZnCl^2,2H^2O$. — b. $2NH^4Cl,ZnCl^2$. — c. $2NH^4Cl,ZnCl^2,H^2O$. — d. $3NH^4Cl,ZnCl^2$. — e. $4NH^4Cl,ZnCl^2$. — DD. Zinkoxychlorid-Ammoniak (Erg.) 1378.

Zink und Kalium: A. Zinkkalium 44. — B. Zinkoxydkali 44. — C. Kohlens. Zinkoxydkali 44. — D. Schwefels. Zinkoxydkali 44. — E. Selens. Zinkoxydkali 45. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — F. Jodzinkkalium 45. — G. Ueberjods. Zinkoxydkali 45. — H. Chlorzinkkalium 45 bis 46. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — I. Fluorzinkkalium 46. — K. Salpetrigs. Zinkoxydkali 46.

Zink und Natrium: A. Zinknatrium 46. — B. Zinkoxydnatron 47. — C. Kohlens. Zinkoxydnatron 47. — D. Bors. Zinkoxydnatron 47. — E. Phosphors. Zinkoxydnatron 47. — F. Schwefels. Zinkoxydnatron 47. — (Ergänz. S. 1378). — G. Jodzinknatrium 48. — H. Chlorzinknatrium 48.

Zink und Lithium, Zink und Cäsium u. Rubidium, Zink und Barium: Jodzinkbarium 48.

Zink und Calcium: Calciumzink (Ergänz.) 1378.

Zink und Magnesium: A. Magnesiumzink 48. — B. Schwefelsaure Zinkoxyd-Magnesia 49. — C. Schwefelsaure Zinkoxyd-Magnesia mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kali 48.

Zink und Cerium: A. Jodzink-Chlorcerium 49. — B. Salpeters. Zink-Ceroxyd 49.

Zink und Lanthan: Salpetersaures Zink-Lanthanoxyd 49.

Zink und Beryllium: Schwefels. Zink-Berylloxyd 50.

Zink und Aluminium. A. Thonerde-Zinkoxyd 50. (Ergänz. S. 1379). — B. Thonerde-Zinkoxydhydrat 51. — C. Schwefels. Thonerde-Zinkoxyd 51. — D. Fluoraluminiumzink 51.

Zink und Zirkonium: Fluorzirkoniumzink 51. a. $2ZnF^2, ZrF^4, 12H^2O$. — b. $ZnF^2, ZrF^4, 6H^2O$.

Zink und Silicium: A. Kiesels. Zinkoxyd 52. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Fluorsiliciumzink 52. — C. Kiesels. Zinkoxydkali 53. — D. Kiesels. Thonerde-Zinkoxyd 53.

Zink und Titan: Fluortitanzink 53.

Zink und Tantal: Fluortantalzink 53.

Zink und Niob: Fluoroxyniob-Fluorzink 53.

Zink und Wolfram: A. Wolframs. Zinkoxyd 54. — B. Metawolframs. Zinkoxyd 54. — C. Schwefelwolframzink 54. — C.* Fluoroxywolfram-Fluorzink (Ergänz.) 1379. — D. Wolframs. Ammonium-Zinkoxyd 54.

Zink und Molybdän: A. Molybdäns. Zinkoxyd 54 bis 55. a. $Zn.O^2.MoO^2$. — b. $ZnO, 3MoO^3, 10H^2O$. — c. $ZnO, 4MO^3, 8H^2O$. — B u. C. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdänzink 55. — D. Fluoroxymolybdän-Fluorzink 55. — E. Molybdäns. Zinkoxyd-Ammoniak 55. — F u. G. Molybdäns. Zinkoxyd-Ammoniumoxyd und Zinkoxyd-Kali 55.

Zink und Vanadin: Vanadins. Zinkoxyd 55. a. Einfach. — b. Zweifach.

Zink und Chrom: A. Chromzinkoxyd 55. — B. Chromzinkoxydhydrat 55. — C. Chromsaures Zinkoxyd 56. 1. Basisch. — 2. Neutrales. — 3. Saures. — D. Chroms. Zinkoxyd-Ammoniak 56 bis 57. — E. Chroms. Zinkoxydkali 57.

Zink und Uran: Uranzinkoxyd 57.

Zink und Mangan: A. Uebermangans. Zinkoxyd 57. — B. Schwefels. Zinkmanganoxydul 57. — C. Schwefels. Zinkmanganoxydul mit schwefels. Ammoniumoxyd und schwefels. Kali 57. — D. Schwefels. Magnesia-Zinkoxyd-Manganoxydul 57.

Zink und Arsen: A. Arsenzink 58. — B. Arsenigs. Zinkoxyd 58. — C. Arsensaures Zinkoxyd 58 bis 59. a. Basisch. — b. Gesättigt. — c. $5ZnO, 2As^2O^5$. — d. $^2/_3$-Gesättigt. — e. Saures. — D u. E. Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsenzink 59. — F. Fünffach-Schwefelarsenzink. 59. a. Gesättigtes. — b. $^2/_3$-gesättigtes. — c. $^1/_3$-gesättigtes. — G. Arsens. Zinkoxyd-Ammoniak 59. — H. Arsensiliciumzink 59.

Zink und Antimon: A. Antimonzink 59 bis 60. a. Zn^3Sb^2. — b. $ZnSb$. — B. Antimons. Zinkoxyd 60. — C u. D. Fünffach-Schwefel- und Fünffach-Selenantimonzink 60.

Zink und Tellur: A. Tellurzink 60. — B. Tellurigs. Zinkoxyd 60. — C. Zweifach-Schwefeltellurzink 60.

Zink und Wismuth: A. Jodwismuthzink S. 60. — B. Jodwismuth-Bromzink 61.

Kapitel XXXIII. Kadmium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 61 bis 62. — Darstellung 62. — Eigenschaften 62. — Atomgewicht 62.

Kadmium und Sauerstoff: A. Kadmiumsuboxyd 63. — B. Kadmiumoxyd 63. — C. Kadmiumoxydhydrat 64. — Kadmiumoxydsalze 64.

Kadmium und Kohlenstoff: Kohlens. Kadmiumoxyd 65.

Kadmium und Bor: Bors. Kadmiumoxyd 65.

Kadmium und Phosphor: A. Phosphorkadmium 65. — B. Unterphosphorigs. Kadmiumoxyd 65. — C. Phosphorigs. Kadmiumoxyd 65. — D. Orthophosphors. Kadmiumoxyd 66. a. Gesättigt. — b. Saures. — E. Pyrophosphors. Kadmiumoxyd 66. — F. Metaphosphors. Kadmiumoxyd 66.

Kadmium und Schwefel: A. Schwefelkadmium 66 bis 67. a. Einfach. — b. Kadmiumpentasulfid. — B. Tetrathions. Kadmiumoxyd 67. — C. Schwefligs. Kadmiumoxyd 67 bis 68. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — D. Unterschwefels. Kadmiumoxyd 68. — E. Schwefels. Kadmiumoxyd 68 bis 69. 1. Basisch. — 2. Neutrales. a. Mit $1H^2O$. b. Mit $^8/_3H^2O$. c. Mit $^5/_2H^2O$. — F. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkadmium 69.

Kadmium und Selen: A. Selenkadmium 69. — B. Selenigs. Kadmiumoxyd 70. — C. Selens. Kadmiumoxyd 70. — D. Selendithionigs. Kadmiumoxyd 70.

Kadmium und Jod: A. Jodkadmium 70. — B. Jods. Kadmiumoxyd 70. — C. Ueberjods. Kadmiumoxyd 71. a. Mesohyperjodsaures. — b. Metahyperjodsaures. — c. Dihyperjodsaures. — d. Dimesohyperjodsaures.

Kadmium und Brom: A. Bromkadmium 71 bis 72. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Broms. Kadmiumoxyd 72.

Kadmium und Chlor: A. Chlorkadmium 72. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Chlors. Kadmiumoxyd 72. — C. Ueberchlors. Kadmiumoxyd 73. — D. Chlorkadmium mit Schwefelkadmium 73.

Kadmium und Fluor: Fluorkadmium 73.

Kadmium und Stickstoff: A. Stickstoffkadmium 37. — B. Salpetrigs. Kadmiumoxyd 73. a. Basisch. — b. Neutrales. — C. Salpeters. Kadmiumoxyd 73. — D. Kadmiumoxyd-Ammoniak 74. — E. Phosphamins. Kadmiumoxyd 74. — F. Phosphors. Kadmium-Ammoniumoxyd 74. — G. Unterschwefels. Kadmiumoxyd-Ammoniak 74. — H. Schwefligs. Kadmiumoxyd-Ammoniak 74. — I. Schwefligs. Kadmium-Ammoniumoxyd 75. — K. Schwefels. Kadmiumoxyd-Ammoniak 75. — a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — L. Schwefels. Kadmium-Ammoniumoxyd 75. — L*. Thiophosphamins. Kadmiumoxyd (Ergänz.) 1379. — L**. Thiophosphodiamins. Kadmiumoxyd (Ergänz.) 1379. — M. Selens. Kadmium-Ammoniumoxyd 76. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — N. Jodkadmium-Ammoniak 76. a. $2NH^3,CdJ^2$. — b. $6NH^3,CdJ^2$. — O. Bromkadmium-Ammoniak 76 bis 77. a. $2NH^3,CdBr^2$. — b. $4NH^3,CdBr^2$. — P. Broms. Kadmiumoxyd-Ammoniak 77. — Q. Chlorkadmium-Ammoniak 77. — a. $2NH^3,CdCl^2$. — b. $6NH^3,CdCl^2$. — R. Chlorkadmiumammonium 77 bis 78. — a. $2NH^4Cl,2CdCl^2,H^2O$. — b. $4NH^4Cl,CdCl^2$.

Kadmium und Kalium: A. Kadmiumoxyd-Kali 78. — B. Schwefels. Kadmiumoxyd-Kali 78 bis 79. Mit $1^1/_2H^2O$. — b. Mit $2H^2O$. — c. Mit $6H^2O$. — C. Selens. Kadmiumoxyd-Kali 79. — D. Jodkadmiumkalium 79. — E. Bromkadmiumkalium 79 bis 80. a. $2KBr,2CdBr^2,H^2O$. — b. $4KBr,CdBr^2$. — F. Chlorkadmiumkalium 80. a. $2KCl,2CdCl^2,H^2O$. — b. $4KCl,CdCl^2$. — G. Salpetrigs. Kadmiumoxydkali 80 bis 81. a. Mit K.O.NO. — b. Mit 2K.O.NO. — c. Mit 4K.O.NO.

Kadmium und Natrium: A. Kadmiumoxydnatron 81. — B. Bors. Kadmiumoxydnatron 81. — C. Phosphors. Kadmiumoxydnatron 81. — D. Schwefels. Kadmiumoxydnatron 81. — E. Jodkadmiumnatrium 81. — F. Bromkadmiumnatrium 81. — G. Chlorkadmiumnatrium 81.

Kadmium und Barium: A. Jodkadmiumbarium 82. — B. Bromkadmiumbarium 82. — C. Chlorkadmiumbarium 82 bis 83. — a. $BaCl^2,2CdCl^2,5H^2O$. — b. $BaCl^2,CdCl^2,4H^2O$.

Kadmium und Strontium: A. Jodkadmiumstrontium 83. — B. Chlorkadmiumstrontium 83.

Kadmium und Calcium: A. Unterphosphorigs. Kadmiumoxydkalk 84. — B. Chlorkadmiumcalcium 84. a. $CaCl^2,2CdCl^2,7H^2O$. — b. $2CaCl^2,CdCl^2,12H^2O$.

Kadmium und Magnesium: A. Schwefels. Kadmiumoxyd-Magnesia 85. — B. Chlorkadmiummagnesium 85. — a. $MgCl^2,2CdCl^2,12H^2O$. — b. $2MgCl^2,CdCl^2,12H^2O$.

Kadmium und Aluminium (Ergänz.) 1379.

Kadmium und Zirkonium: Fluorzirkoniumkadmium 85 bis 86. a. $2CdF^2,ZrF^4,6H^2O$. — b. $CdF^2,2ZrF^4,6H^2O$.

Kadmium und Silicium: Fluorsiliciumkadmium 86.

Kadmium und Wolfram: A. Wolframs. Kadmiumoxyd 86. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — c. Zweifach. — B. Metawolframs. Kadmiumoxyd 86. — C. Dreifach-Schwefelwolframkadmium 86. — C.* Fluoroxywolfram-Fluorkadmium (Ergänz.) 1379. — D. Wolframs. Kadmium-Ammoniumoxyd 86.

Kadmium und Molybdän: A. Molybdäns. Kadmiumoxyd 86. — B und C. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdänkadmium 87. — D. Fluoroxymolybdän-Fluorkadmium 87.

Kadmium und Vanadin: Vanadins. Kadmiumoxyd 87. a. Einfach. — b. Zweifach.

Kadmium und Chrom: A. Chroms. Kadmiumoxyd 87 bis 88. — B. Chroms. Kadmiumoxyd-Ammoniak 88.

Kadmium und Mangan: Chlorkadmiummangan 88.

Kadmium und Arsen: A. Arsens. Kadmiumoxyd 88 bis 89. a. Gesättigt. — b. $5CdO,2As^2O^5$. — B u. C. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsenkadmium 89.

Kadmium und Antimon: Fünffach-Schwefelantimonkadmium 89.

Kadmium und Tellur: A. Tellurkadmium 89. — B. Tellurigs. Kadmiumoxyd 89. — C. Tellurs. Kadmiumoxyd 89. — D. Zweifach-Schwefeltellurkadmium 89.

Kadmium und Wismuth: Wismuthkadmium 89.

Kapitel XXXIV. Indium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen S. 90. — Darstellung (Ergänz. S. 1379) 90 bis 91. — Eigenschaften, Atomgewicht 91 bis 92.

Indium und Sauerstoff: A. Indiumsuboxyd 92. — B. Indiumoxyd 92 bis 96. a. Wasserfreies (mit Ergänz. S. 1379), Darstellung aus den Rohmaterialien (mit Ergänz. S. 1379). — b. Indiumoxydhydrat (mit Ergänz. S. 1380). — Indiumoxydsalze.

Indium und Wasserstoff: 97.

Indium und Kohlenstoff: Kohlens. Indiumoxyd 97.

Indium und Schwefel: A. Schwefelindium 97. — B. Schwefelwasserstoff-indium 98. — B.* Schwefligs. Indiumoxyd (Ergänz.) 1380. — C. Schwefels. Indiumoxyd 98. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes.

Indium und Jod: Jodindium 98.

Indium und Brom: Bromindium 98.

Indium und Chlor: A. Indiumsubchlorid 99. — B. Chlorindium 99.

Indium und Stickstoff: A. Salpeters. Indiumoxyd 99. — B. Chlorindium-ammonium 99 bis 100.

Indium und Kalium: A. Schwefels. Indiumoxydkali 100. — B. Chlorindiumkalium 100.

Indium und Lithium: Chlorindiumlithium 100.

Indium und Chrom: Chroms. Indiumoxyd 100.

Kapitel XXXV. Zinn.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 101. — Darstellung im Großen, Reinigung im Kleinen 101 bis 102. — Eigenschaften. (Ergänz. S. 1380) 102. — Atomgewicht 103.

Zinn und Sauerstoff (vergl. S. 160 bis 161): A. Zinnoxydul 103. Gewässertes S. 107. — B. Zinnsesquioxyd 105. Gewässertes S. 108. — C. Zinnoxyd (Ergänz. S. 1380) 105. Gewässertes S. 108 bis 113. — D. Zinnhyperoxyd 106.

Zinn und Wasserstoff: A. Zinnoxydulhydrat. Zinnoxydulsalze 107. — B. Zinnsesquioxydhydrat 108. — C. Zinnsäurehydrat 108 bis 113. a. Zinnsäurehydrat. — b. Metazinnsäurehydrat. — Uebergang von Zinnsäure in Metazinnsäure. Uebergang von Metazinnsäure in Zinnsäure. — Zinnoxydsalze. Metazinnoxydsalze. — Verbindungen der Zinnsäure mit Basen. — c. Andere Zinnsäurehydrate.

Zinn und Kohlenstoff: Kohlensaures Zinnoxydul 113.

Zinn und Bor: Borsaures Zinnoxydul 114.

Zinn und Phosphor: A. Phosphorzinn 114. — B. Phosphorigs. Zinnoxydul 114. — C. Phosphorigs. Zinnoxyd 114. — D. Orthophosphors. Zinnoxydul 114. — E. Phosphors. Zinnoxyd 115 (Ergänz. S. 1380).

Zinn und Schwefel: A. Zinnsulfür 115. — B. Anderthalb-Schwefelzinn 116. — C. Zinnsulfid 116. — D. Gewässertes Einfach-Schwefelzinn 117. — E. Gewässertes Anderthalb-Schwefelzinn 117. — F. Gewässertes Zweifach-Schwefelzinn 117. — G. Zweifach-Schwefelzinnwasserstoff. — Zweifach-Schwefelzinnmetalle 118. — H. Tetrathions. Zinnoxydul 118. — I. Unterschwefligs. Zinnoxydul 118. — K. Schwefligs. Zinnoxydul 119. — L. Unterschwefels. Zinnoxydul 119. — M. Schwefels. Zinnoxydul 119. — a. Basisch. — b. Einfach. — N. Schwefels. Zinnoxyd 118. — a. Zinnoxydsalz. — b.

Metazinnoxydsalze. — O. Schwefelkohlenstoff- Einfach- und -Zweifach-Schwefelzinn 119.

Zinn und Selen: A. Einfach-Selenzinn 120. — B. Zweifach-Selenzinn 120. — C. Selenigs. Zinnoxyd 121.

Zinn und Jod: A. Zinnjodür 121. — B. Zinnjodid 122. — C. Zinnoxyjodüre 123. D u. E. Jods. Zinnoxydul und jods. Zinnoxyd 123. — F. Jodschwefelzinn 123.

Zinn und Brom: A. Zinnbromür 124. Wässriges Zinnbromür. — B. Zinnbromid 124. — C u. D. Broms. Zinnoxydul und broms. Zinnoxyd 124.

Zinn und Chlor: A. Zinnchlorür 124. — B. Gewäss. Zinnchlorür 125 bis 127. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $4H^2O$. — C. Gewässertes Zinnoxychlorür 127. D. Wässriges Anderthalbchlorzinn 127. — E. Zinnchlorid 127 bis 129. a. Wasserfreies. — b. Mit $2H^2O$. — c. Mit $3H^2O$. — d. Mit $5H^2O$. — e. Mit $8H^2O$. — f. Mit $9H^2O$. — F. Wässriges salzs. Zinnoxyd 129 bis 130. a. Salzs. Zinnoxyd. — b. Salzsaures Metazinnoxyd. — G. Zinnoxychlorid, Oxydul haltend 130. — H. Zinnoxychloride 130 bis 131. — a. Aus Zinnoxyd. — b. Aus Metazinnoxyd. I. Chlors. Zinnoxydul 131. — J. Zinnchlorid mit Phosphorchlorid (Berichtig. S. 1380) 131. — K. Zinnchlorid mit Phosphoroxychlorid 132. — L. Phosphors. Zinnoxydul mit Zinnchlorür 133. — M. Chlorphosphorzinn 133. — N. Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff 133. — O. Zinnchlorid mit Zweifach-Schwefelzinn 133. — P. Zinnchlorid mit Vierfach Chlorschwefel 134. — Q. Zinnoxychlorid mit Disulfuryloxychlorid 135. — R. Zinnchlorid mit Selenoxychlorid 135. — S. Zinnchlorobromide 135 bis 136. — T. Zinnchlorojodür 136.

Zinn und Fluor: A. Zinnfluorür 136. — B. Wässriges Zinnfluorid 136.

Zink und Stickstoff: A. Salpeters. Zinnoxydul (Ergänzung S. 1380) 137. B. Salpeters. Zinnoxyd 137. — C. Kohlens. Zinnoxydul-Ammoniumoxyd 137. — D. Zinns. Ammoniumoxyd 137. — E. Zweifach-Schwefelzinnammonium 138. — F. Zinnchlorid mit salpetriger Säure 138. — G. Zinnchlorid mit Stickstoffoxychlorür 138. — H. Zinnjodid-Ammoniak 138 bis 139. — I. Einfach-Jodzinnammonium 139. — K. Zweifach-Bromzinnammonium (Ergänz. S. 1380) 139. — L. Zinnchlorür-Ammoniak 139. — M. Zinnchlorid-Ammoniak 139 bis 140. — N. Einfach-Chlorzinnsalmiak 140. a. $2NH^4Cl, SnCl^2, H^2O$. — b. $4NH^4Cl, SnCl^2, 3H^2O$. — O. Zweifach-Chlorzinnsalmiak (Ergänz. S. 1380) 140. — P. Zweifach-Fluorzinnammonium 140 bis 141. a. $2NH^4F, SnF^4$. — b. $4NH^4F, SnF^4$. — Q. Salpeters. Zinnoxyd-Ammoniumoxyd 141.

Zinn und Kalium: A. Zinnkalium 141. — B. Zinnoxydulkali 141. — C. Zinns. Kali 141 bis 143. a. Zinnsaures. b. Metazinnsaures. — D. Kohlens. Zinnoxydulkali 143. — E. Zweifach-Schwefelzinnkalium 143. — F. Schwefels. Zinnoxydulkali 144. — G. Einfach-Jodzinnkalium 144. — H. Zweifach-Bromzinnkalium 144. — I. Einfach-Chlorzinnkalium 144 bis 145. — K. Zweifach-Chlorzinnkalium 145. — L. Salzs. und Zinnoxydul-Kali 145. — M. Schwefels. Zinnoxydulkali mit Zinnchlorür 145. — N. Zweifach-Fluorzinnkalium 145 bis 146. — O. Zweifach-Fluorzinnkaliumwasserstoff 146.

Zinn und Natrium: A. Zinnnatrium 146. — B. Zinnoxydulnatron 146.

— C. Zinns. Natron 146 bis 147. a. Zinnsaures. α. Mit $3H^2O$. β. Mit $10H^2O$. — b. Metazinnsaures. α. $Na^2O,9SnO^2,8H^2O$. β. $Na^2O,5SnO^2$. — C.* Phosphors. Zinnoxydnatron 1380. a. $Sn^2Na.O^9.(PO)^3$. —b. $SnNa^2.O^6.(PO)^2$. — D. Zweifach-Schwefelzinnnatrium 148. — E. Einfach-Jodzinnnatrium 148. — F. Zweifach-Chlorzinnnatrium 148 bis 149. — G. Salzs. und Zinnoxydulnatron 149. — H. Zweifach-Fluorzinnnatrium 149.

Zinn und Cäsium: Zweifach-Chlorzinncäsium (Ergänz. S. 1380) 149.

Zinn und Lithium: Zweifach-Fluorzinnlithium 149.

Zinn und Barium: A. Zinns. Baryt 150. a. Mit $4SnO^2$. — b. Normaler. — B. Zweifach-Schwefelzinnbarium 150. — C. Einfach-Jodzinnbarium 150. — D. Einfach-Chlorzinnbarium 150. — E. Zweifach-Chlorzinnbarium 150. — F. Salzsaurer und Zinnoxydulbaryt 150. — G. Zweifach-Fluorzinnbarium 150 bis 151. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes.

Zinn und Strontium: A. Zinns. Strontian 151. — B. Zweifach-Schwefelzinnstrontium 151. — C. Einfach-Jodzinnstrontium 151. — D. Einfach-Chlorzinnstrontium 151. — E. Zweifach-Chlorzinnstrontium 151. — F. Salzsaurer und Zinnoxydulstrontian 151. — G. Zweifach-Fluorzinnstrontium 151.

Zinn und Calcium: A. Zinns. Kalk 151. — B. Zweifach-Schwefelzinncalcium 151. — C. Zweifach-Chlorzinncalcium 151 bis 152. — D. Zweifach-Fluorzinncalcium 152.

Zinn und Magnesium: Zinnmagnesium 152. — A. Zinnsaure Magnesia 152. — B. Zweifach-Chlorzinnmagnesium 152. — C. Salzs. Zinnoxydulmagnesia 152. — D. Zweifach-Fluorzinnmagnesium 152.

Zinn und Aluminium: Aluminiumzinn 153.

Zinn und Silicium: A. Zinnsilicium 153. — B. Fluorsiliciumzinn 153.

Zinn und Wolfram: A. Wolframs. Zinnoxydul 153 bis 154. — B. Wolframs. Zinnoxyd 154. — C u. D. Dreifach-Schwefelwolfram-Einfach- u. -Zweifachschwefelzinn 154.

Zinn und Molybdän: A. Molybdäns. Zinnoxyd 154. — B u. C. Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach- u. Zweifach-Schwefelzinn 154. — D u. E. Vierfach-Schwefelmolybdän- Einfach- u. Zweifach-Schwefelzinn 154.

Zinn und Chrom: A. Zinns. Chromoxyd 154. — B. Chroms. Zinnoxydul 155. — C. Chroms. Zinnoxyd 155.

Zinn und Mangan (Ergänz. S. 1380): A. Zinns. Manganoxydul 155. — B. Zweifach-Chlorzinnmangan 155. — C. Zweifach-Fluorzinnmangan 155.

Zinn und Arsen: A. Arsenzinn 155. — B. Arsens. Zinnoxydul 155 bis 156. — C. Arsens. Zinnoxyd 156. — D u. E. Dreifach-Schwefelarsen-Einfach- und Zweifach-Schwefelzinn 156. — F u. G. Fünffach-Schwefelarsen- Einfach- und Zweifach-Schwefelzinn 156. — H. Chlorzinnarsen 156. — I. Arsens. Zinnoxydul mit Zinnchlorür 156. — K. Arsens. und zinns. Natron 156 bis 157.

Zinn und Antimon: A. Antimonzinn 157. — B. Antimons. Zinnoxydul 157 bis 158. a. $2SnO,Sb^2O^5$. — b. $SnO,Sb^2O^5,2H^2O$. — c. $2SnO,3Sb^2O^5,4H^2O$. — C. Antimons. Zinnoxyd 158. — D. Fünffach-Schwefelantimon-Einfach-Schwefelzinn 158.

Zinn und Tellur: A. Tellurzinn 158. — B. Zweifach-Schwefeltellur-Ein-

fach-Schwefelzinn 158. — C. Zweifach-Schwefeltellur-Zweifach-Schwefelzinn 158.

Zinn und Wismuth: A. Wismuthzinn 158. — B. Antimonwismuthzinn 159.

Zinn und Zink: A. Zinnzink 159. — B. Zinns. Zinkoxyd 159. — C. Zweifach-Fluorzinnzink 160.

Zinn und Kadmium: A. Zinnkadmium 160. — B. Zweifach-Fluorzinnkadmium 160. — C. Zinnkadmiumwismuth 160.

Zinn und Zinn: A. Zinns. Zinnoxydul 160 bis 161. a. Zinnsaures. — b. Metazinnsaures. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. γ. $SnO,20SnO^2$.

Kapitel XXXVI. THALLIUM.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 162. — Darstellung 163. — Darstellung aus den Rohmaterialien 163 bis 165. — Eigenschaften 165. — Atomgewicht 165.

Thallium und Sauerstoff: A. Thalliumoxydul 166 bis 168. a. Wasserfreies. — b. Thalliumoxydulhydrat. Thalliumoxydulsalze. — B. Thalliumsesquioxyd 168. — C. Thalliumoxyd 168 bis 172. a. Wasserfreies. — b. Thalliumoxydhydrat. Thalliumoxydsalze 170.

Thallium und Wasserstoff: 172.

Thallium und Kohlenstoff: Kohlens. Thalliumoxydul 172 bis 173. a. Gesättigt. — b. Saures.

Thallium und Bor: 173.

Thallium und Phosphor: A. Phosphorthallium 173. — B. Phosphors. Thalliumoxydul 174 bis 175. a. Gesättigt. — b. ²/₃ gesättigt. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. c. ¹/₃-gesättigt. — C. Phosphors. Thalliumoxyd 175. a. Basisch. — b. Neutral. — D. Pyrophosphors. Thalliumoxydul 175 bis 177. a. Gesättigt. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. — b. Halbgesättigt. — E. Metaphosphors. Thalliumoxydul 177.

Thallium und Schwefel (vgl. S. 200): A. Thalliumsulfür 177. — B. Thalliumsulfid 178. — C. Unterschwefligs. Thalliumoxydul 178. — D. Unterschwefelsaures 178. — E. Schwefels. Thalliumoxydul 178 bis 180. a. Gesättigt. — b. Halbgesättigt. — F. Schwefels. Thalliumoxyd 180. — G. Schwefels. Thalliumoxyduloxyd 180.

Thallium und Selen (vergl. S. 200): A. Selenthallium 180 bis 181. — B. Selenigs. Thalliumoxydul 181. a. Gesättigt. — b. Halbgesättigt. — C. Selens. Thalliumoxydul 181. a. Gesättigt. — b. Halbgesättigt.

Thallium und Jod (vergl. S. 200 u. 1380): A. Thalliumjodür 181 bis 182. B. Thalliumjodid 182. — C. Jods. Thalliumoxydul 182. — D. Jods. Thalliumoxyd 183. — E. Ueberjods. Thalliumoxydul 183.

Thallium und Brom (vergl. S. 202): A. Thalliumbromür 183. — B. Thalliumbromid 183. — C. Broms. Thalliumoxydul 183.

Thallium und Chlor (vergl. S. 201): A. Thalliumchlorür 183. — B. Thalliumchlorid 184. a. Mit $1H^2O$. — b. Mit $7^1/_2H^2O$. — C. Chlors. Thalliumoxydul 184. — D. Ueberchlors. Thalliumoxydul 185.

Thallium und Fluor: A. Thalliumfluorür 185. a. Wasserfrei. — b. Gewässertes. — B. Fluorwasserstoffthallium 185. — C. Thalliumfluorid 186.

Thallium und Stickstoff: A. Salpeters. Thalliumoxydul 186. — B. Salpeters. Thalliumoxyd 186. — C. Phosphors. Ammonium-Thalliumoxydul 187. — D. Thalliumoxyd-Ammoniak 187. — E. Dreifach-Jodthalliumammonium 187. — F. Thalliumbromid-Ammoniak 187. — G. Dreifach-Bromthalliumammonium 187. — H. Thalliumchlorid-Ammoniak 188. — I. Dreifach-Chlorthalliumammonium 188 bis 189. a. Wasserfrei. — b. Gewässert.

Thallium und Kalium: A. Thalliumkalium 189. — B. Thalliums. Kali 189. — C. Dreifach-Schwefelthalliumkalium 189. — D. Schwefels. Thalliumoxydkali 190. — E. Dreifach-Jodthalliumkalium 190. a. KJ,TlJ^3. — b. $3KJ,2TlJ^3,3H^2O$. — F. Dreifach-Bromthalliumkalium 190. a. $KBr,TlBr^3,2H^2O$. — b. $3KBr,2TlBr^3,3H^2O$. — G. Dreifach-Chlorthalliumkalium 190.

Thallium und Natrium: A. Thalliumnatrium 191. — B. Unterschwefligs. Thalliumoxydulnatron 191. — C. Schwefels. Thalliumoxydnatron 191.

Thallium und Magnesium: A. Thalliummagnesium 191. — B. Schwefels. Magnesia-Thalliumoxydul 192.

Thallium und Cerium: Schwefels. Ceroxydul-Thalliumoxydul 192.

Thallium und Didym: Schwefels. Didymoxyd-Thalliumoxydul 192.

Thallium und Aluminium: A. Thalliumaluminium 192. — B. Schwefels. Thonerde-Thalliumoxydul 193.

Thallium und Silicium: A. Kiesels. Thalliumoxydul 193. — B. Fluorsiliciumthallium 193. — C. Kiesels. Thalliumoxydulkali 193.

Thallium und Wolfram: Wolframs. Thalliumoxydul 194.

Thallium und Molybdän: A. Molybdäns. Thalliumoxydul 194 bis 195. a. Gesättigt. — b. Saures. — B. Phosphormolybdäns. Thalliumoxydul 195. C. Fluoroxymolybdänthallium 195.

Thallium und Chrom: A Chroms. Thalliumoxydul 195. — B. Dichroms. Thalliumoxydul 196. — C. Trichroms. Thalliumoxydul 196. — D. Schwefels. Chromoxyd-Thalliumoxydul 196.

Thallium und Mangan: 196.

Thallium und Arsen: A. Arsenthallium 196. — B. Arsens. Thalliumoxydul 197. a. Gesättigt. — b. $^2/_3$-Gesättigt. — c. $^1/_3$-Gesättigt. — C. Arsens. Thalliumoxyd 197. — D. Dreifach-Schwefelarsenthallium 197.

Thallium und Antimon: Antimonthallium 198.

Thallium und Wismuth: Wismuththallium 198.

Thallium und Zink: A. Zinkthallium 198. — B. Schwefels. Zinkoxyd-Thalliumoxydul 197. — C. Selens. Zinkoxyd-Thalliumoxydul 199.

Thallium und Kadmium: A. Kadmiumthallium 199. — B. Thalliumwismuthkadmium 199.

Thallium und Zinn: A. Zinnthallium 200. — B. Wismuththalliumzinn 200.

Thallium und Thallium: A. Thalliumsulfürsulfid 200. — B. Thaliumselenürselenid 201. — C. Thalliumjodürjodid (Berichtig. S. 1380) 200. — D. Thalliumbromürbromid 201. a. $3TlBr,TlBr^3$. — b. $TlBr,TlBr^3$ — E. Thalliumchlorürchlorid 201 bis 202. a. $3TlCl,TlCl^3$. — b. $TlCl,TlCl^3$.

Kapitel XXXVII. Blei.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 202. — Darstellung im Großen 203. — Reinigung im Kleinen 204. — Eigenschaften 205. — Atomgewicht 206.

Blei und Sauerstoff: A. Bleisuboxyd 206. — B. Bleioxyd 207 bis 211. — C. Bleioxydhydrat 211 bis 215. Wässriges Bleioxydhydrat. Bleioxydsalze. Bleihyperoxydul. Pb^3O^4 215 bis 217. — E. Bleisesquioxyd 217. — F. Bleihyperoxyd 218 bis 220. a. Wasserfrei. — b. Bleihyperoxydhydrat. — Bleisaure Salze.

Blei und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffblei 220. — B. Kohlens. Bleioxyd 220 bis 225. a. Basisch. α. $2PbO,CO^2,H^2O$. β. Bleiweiß. — b. Neutrales. — c. $4PbO,5CO^2$. — d. Saures.

Blei und Bor: Bors. Bleioxyd 225 bis 226.

Blei und Phosphor: A. Phosphorblei 226. — B. Unterphosphorigs. Bleioxyd 226. — C. Phosphorigsaures Bleioxyd 227. — D. Orthophosphors. Bleioxyd 227 bis 229. I. Basisch. — II. Normal. a. Gesättigt. — b. ²/₃-gesättigt. — c. Saures. — E. Pyrophosphors. Bleioxyd 229. — F. Metaphosphors. Bleioxyd 229 bis 230. a. Dimetaphosphors. — b. Trimetaphosphors. — c. Tetrametaphosphors. — G. Phosphors. Bleihyperoxyd 230.

Blei und Schwefel: A. Viertel-Schwefelblei 230. — B. Halb-Schwefelblei 230. — C. Einfach-Schwefelblei 230 bis 233. — D. Fünffach-Schwefelblei 233. — E. Unterschwefligs. Bleioxyd 233. — F. Tetrathions. Bleioxyd 234. — G. Trithions. Bleioxyd 234. — H. Schwefligs. Bleioxyd 234. — I. Unterschwefels. Bleioxyd 234 bis 235. a. Basisch. — b. Neutrales (Ergänz. S. 1381). — K. Schwefels. Bleioxyd 235 bis 239. a. Basisch. — b. Einfach. — c. Saures (Berichtig. S. 1381). — L. Schwefel- und kohlens. Bleioxyd 239 bis 240. a. Leadhillit. — b. Susannit. — c. Lenarkit. — M. Schwefelkohlenstoff-Schwefelblei 240.

Blei und Selen: A. Selenblei 240. — B. Selenigs. Bleioxyd 240. a. Basisch. — b. Einfach. — C. Selens. Bleioxyd 241. a. Basisch. — b. Einfach.

Blei und Jod: A. Jodblei 241. — B. Bleioxyd-Jodblei 243. a. Mit 1PbO. — b. Mit 2PbO. — c. Mit 3PbO. — d. Mit 5PbO. — C. Jodbleiwasserstoff 244. — D. Jods. Bleioxyd 244. — E. Ueberjods. Bleioxyd (Ergänz. S. 1381) 244. F. Jodblei mit kohlens. Bleioxyd 244.

Blei und Brom: A. Bromblei 245. — B. Bleioxyd-Bromblei 245. — C. Broms. Bleioxyd 245. — D. Bromblei mit kohlens. Bleioxyd 246.

Blei und Chlor: A. Chlorblei 246. — B. Bleihyperchlorid 247. — C. Bleioxyd-Chlorblei 247 bis 249. — a. $3PbCl^2,PbO$. — b. $PbCl^2,PbO$. — c. $PbCl^2,2PbO$. — d. $PbCl^2,3PbO$. — α. Wasserfrei. β. Gewässert. — e. $PbCl^2,5PbO$. — f. Casseler Gelb. — D. Chlorigs. Bleioxyd 249. — E. Chlorigs. Bleioxyd mit Chlorblei 249. — F. Chlors. Bleioxyd 249. — G. Ueberchlors. Bleioxyd 250. a. Basisch. — b. Neutral. — H. Chlorblei mit kohlens. Bleioxyd 250. — I. Bors. Bleioxyd mit Chlorblei 250. — K. Phosphorigs. Bleioxyd mit Chlorblei 251. — L. Phosphors. Bleioxyd mit Chlorblei 251 bis 253. a. Mit 2 At. phosphors. Bleioxyd. — b. Mit 3 At. phosphors. Bleioxyd. — α. Wasserfrei. β. Gewässert. — M. Chlorblei-Schwefelblei 253. — N. Schwefels. Blei-

oxyd mit Chlorblei 253. — O. Chlorjodblei 253. a. $2PbCl^2,PbJ^2$. — b. $PbCl^2,PbJ^2$. — P. Chlorjodblei mit Bleioxyd 254.

Blei und Fluor: A. Fluorblei 254. — B. Bleioxyd-Fluorblei 254. — C. Fluorborblei 255. — C*. Schwefels. Bleioxyd mit Fluorblei (Ergänz.) 1381. D. Fluorchlorblei 255.

Blei und Stickstoff: A. Stickstoffbleioxyd? 255. — B. Salpetrigs. Bleioxyd 255 bis 257. a. Basisch. α. Mit 4PbO. β. Mit 3PbO. γ. Mit 2PbO. — b. Neutral. — C. Salpetrigsalpeters. Bleioxyd 257 bis 259. a. $7PbO,N^2O^3,N^2O^5,3H^2O$. — b. $14PbO,3N^2O^3,N^2O^5,6H^2O$. — c. $14PbO,N^2O^3,3N^2O^5,6H^2O$. — d. $4PbO,N^2O^3,N^2O^5,2H^2O$. — e. $4PbO,3N^2O^3,N^2O^5,4H^2O$. — D. Salpeters. Bleioxyd 259 bis 262. a. Basisch. α. Mit 6PbO. β. Mit 3PbO. γ. Mit 2PbO. — b. Neutral. — E. Bleioxyd-Ammoniak 262. — F. Borstickstoffblei? 262. — G. Bors. u. salpeters. Bleioxyd 262. — H. Salpeterphosphors. Bleioxyd 262. — I. Phosphamins. Bleioxyd 262. — K. Pyrophosphodiamins. Bleioxyd 262. — L. Pyrophosphotriamins. Bleioxyd 263. a. 3/4-gesättigt. — b. 1/2-gesättigt. — c. 1/4-gesättigt. — M. Tetraphosphopentazots. Bleioxyd 263. — N. Dimetaphosphors. Ammonium-Bleioxyd 263. — O. Unterschwefligs. Ammonium-Bleioxyd 263. — P. Schwefels. Ammonium-Bleioxyd 264. — Q. Thiophosphamins. Bleioxyd 264. — R. Thiophosphodiamins. Bleioxyd 264. — S. Jodblei-Ammoniak 264. — T. Jodbleiammonium 265. — U. Chlorblei-Ammoniak 265. — V. Chlorbleiammonium 265. — W. Jodblei-Chlorammonium 265. — X. Salpeters. Bleioxyd mit Fluorblei 265.

Blei und Kalium: A. Bleikalium 265. — B. Bleioxydkali 265. — C. Bleihyperoxydkali 266. — D. Unterschwefligs. Bleioxydkali 266. — E. Schwefels. Bleioxydkali 266. — F. Jodbleikalium 266 bis 267. a. $4KJ,3PbJ^2$. — b. $5KJ,PbJ^2$. — G. Brombleikalium 267. — G*. Chlorbleikalium (Ergänz.) 1381. — H. Ueberchlors. Bleioxydkali 267. — I. Salpetrigs. Bleioxydkali 267. — K. Salpetrigsalpeters. Bleioxydkali 268 bis 269. — L. Sulfazotins. Bleioxydkali (Ergänz.) 1381.

Blei und Natrium: A. Bleinatrium 269. — B. Bleioxydnatron 269. — C. Bleihyperoxydnatron 269. — D. Kohlens. Bleioxydnatron 269. — E. Pyrophosphors. Bleioxydnatron 269. — F. Schwefelbleinatrium 269. — G. Unterschwefligs. Bleioxydnatron 269. — H. Schwefels. Bleioxydnatron 270. — I. Jodbleinatrium 270. — K. Brombleinatrium 270. — L. Chlorbleinatrium 270. — M. Chlornatrium-Bleihyperchlorid? 270. —

Blei und Barium: A. Bleioxydbaryt 270. — B. Schwefelbleibarium 370. C. Unterschwefligs. Bleioxydbaryt 270. — D. Chlorbleibarium 270.

Blei und Strontium: A. Unterschwefligs. Bleioxydstrontian 270. — B. Unterschwefels. Bleioxydstrontian 270.

Blei und Calcium: A. Bleicalcium 271. — B. Bleioxydkalk 271. — B*. Bleihyperoxydkalk (Ergänz.) 1381. — C. Kohlens. Bleioxydkalk 271. — D. Unterschwefligs. Bleioxydkalk 271. — E. Chlorcalcium-Bleihyperchlorid 271. — F. Phosphors. Bleioxydkalk mit Chlorblei 271. — G. Schwefels. Bleioxyd mit Flußspath 271.

Bei und Magnesium: 272.

Blei und Cerium: 272.

Blei und Aluminium: Phosphors. Bleioxyd mit Thonerdehydrat 272. a. Bleigummi. — b. Hitchcockit.

Blei und Silicium: A. Siliciumblei 273. — B. Kiesels. Bleioxyd 273. — C. Borkiesels. Bleioxyd 273. — D. Fluorsiliciumblei 273. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $4H^2O$. — E. Kiesels. Bleioxyd-Alkali 274. — F. Kiesels. Zirkonerde-Bleioxyd 274.

Blei und Titan: Fluortitanblei 274.

Blei und Wolfram: A. Wolframblei 274. — B. Wolframs. Bleioxyd 274. a. Neutrales. — b. Saures. (Ergänz. S. 1381). — C. Dreifach-Schwefelwolframblei 275. — D. Metawolframs. Bleioxyd (Ergänz. S. 1381) 275.

Blei und Molybdän: A. Molybdänblei 276. — B. Molybdäns. Bleioxyd 276. — C u. D. Drei- und Vierfach-Schwefelmolybdänblei 276.

Blei und Vanadin: A. Orthovanadins. Bleioxyd 276. — B. Pyrovanadins. Bleioxyd 277. — a. Basisch. — b. Neutrales. — C. Pyrometavanadins. Bleioxyd 277. — D. Metavanadins. Bleioxyd 277. — E. Metavanadins. Bleioxyd mit Vanadinsäure 278. — F. Gesättigt-orthovanadins. Bleioxyd mit Chlorblei 278.

Blei und Chrom: A. Chrombleioxyd 279. — B. Chroms. Bleioxyd 279 bis 281. a. Basisch. α. Mit 2PbO. β. Mit 3PbO. — b. Neutrales. — C. Chroms. und kohlens. Bleioxyd 281.

Blei und Uran: Uranbleioxyd 281.

Blei und Mangan: Manganhyperoxyd-Bleihyperoxyd 282.

Blei und Arsen: A. Arsenblei 282. — B. Arsenigs. Bleioxyd 282 bis 283. a. $3PbO, As^2O^3$. — b. $2PbO, As^2O^3$. — c. PbO, As^2O^3. — C. Arsens. Bleioxyd 283 bis 284. a. Gesättigt. — b. ²/₃-gesättigt. — D. Dreifach-Schwefelarsenblei 284. a. Dufrenoisit. — b. Sartorit. — c. Jordanit S. 1381. (Ergänz.) — E. Fünffach-Schwefelarsenblei 284. — F. Arsens. Bleioxyd mit Chlorblei 284. — G. Arsenbleikalium 284.

Blei und Antimon: A. Antimonblei 285 bis 286. — B. Antimonbleioxyd 286. — C. Antimons. Bleioxyd 286. — D. Dreifach-Schwefelantimonblei 286 bis 287. a. Geokronit. — b. Meneghinit. — c. Boulangerit. — d. Jamesonit. — e. Plagionit. — f. Zinckenit. — E. Fünffach-Schwefelantimonblei 288.

Blei und Tellur: A. Tellurblei 288. — B. Tellurigs. Bleioxyd 288 a. Basisch. — b. Einfach. — C. Tellurs. Bleioxyd 289. a. Basisch. — b. Einfach. — c. Zweifach. — d. Vierfach. — D. Zweifach-Schwefeltellurblei 289. — E. Tellursalpeters. Bleioxyd (Ergänz.) 1382.

Blei und Wismuth: A. Wismuthblei 289. — B. Dreifach-Schwefelwismuthblei mit Dreifach-Schwefelantimonblei 289.

Blei und Zink: A. Bleizink 290. — B. Bleizinkoxyd 290. — C. Orthovanadins. Bleizinkoxyd 290.

Blei und Kadmium: A. Bleikadmium 290. — B. Bleiwismuthkadmium 290.

Blei und Zinn: A. Bleizinn 291 bis 292. — B. Zinnoxydul-Bleioxyd 292. C. Zinns. Bleioxyd 292. — D. Antimonbleizinn 292. — E. Wismuthbleizinn 202. — F. Blei-Zinn-Wismuth-Antimon 293. — G. Bleizinnzink 293. — H. Bleizinnkadmium 293. — I. Blei-Zinn-Kadmium-Wismuth 293.

Blei und Thallium: A. Bleithallium 294. — B. Kiesels. Bleioxyd-Thalliumoxydul 294. — C. Bleithalliumwismuth 294.

Kapitel XXXVIII. Eisen.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 294 bis 295. — Darstellung 295. — A. Hüttenmäßige. — B. Darstellung von reinem Eisen 295 bis 296. — Eigenschaften 297. — Atomgewicht 298.

Eisen und Sauerstoff: 298 bis 301. — A. Eisensuboxyd? 301. — B. Eisenoxydul 301 bis 302. a. Wasserfreies. — b. Eisenoxydulhydrat. — Eisenoxydulsalze 302. — C. Eisenoxyduloxyd 303 bis 306. a. Hammerschlag. — b. Magneteisen. α. Wasserfrei. β. Gewässert (Ergänz. S. 1382). — Eisenoxyduloxydsalze. — D. Eisenoxyd 306 bis 315. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. α bis ζ mit verschiedenem Wassergehalt. η. Lösliches Eisenoxyd. ϑ. Lösliches Metaeisenoxyd. — Eisenoxydsalze 313. — E. Eisensäure 315.

Eisen und Wasserstoff: 315 bis 316.

Eisen und Kohlenstoff: 316 bis 318. a. Stabeisen. — b. Stahl. — c. Gußeisen. — A. Kohlenstoffeisen 318 bis 319. a. Fe^8C. — b. Fe^4C. — c. FeC^2. — B. Kohlens. Eisenoxydul 319 bis 321. a. Gesättigt. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — b. Saures, wässriges. — C. Kohlens. Eisenoxyd? 321.

Eisen und Bor: A. Bors. Eisenoxydul 321. — B. Bors. Eisenoxyd 321.

Eisen und Phosphor: A. Phosphoreisen 322 bis 324. a. Fe^2P. — b. Fe^4P^3. — c. FeP. — d. Fe^3P^4. — B. Unterphosphorigs. Eisenoxydul 324. — C. Unterphosphorigs. Eisenoxyd 324. — D. Phosphorigs. Eisenoxydul 324. — E. Phosphorigs. Eisenoxyd 324. — F. Orthophosphors. Eisenoxydul 325 bis 326. a. Gesättigt. — α. Mit $1H^2O$. β. Mit $8H^2O$. — b. $^2/_3$-gesättigt. — c. Saures. — G. Phosphors. Eisenoxyduloxyd 326. — H. Orthophosphors. Eisenoxyd 326 bis 328. a u. b. Basisch. — c. Gesättigt. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — d. Saures. — I. Pyrophosphors. Eisenoxydul 328. a. Normales. — b. Allotropisches. — K. Pyrophosphors. Eisenoxyd 328. a. Normales. — b. Allotropisches. — L. Metaphosphors. Eisenoxyd 328.

Eisen und Schwefel: A. Schwefeleisen 329 bis 336. a. Achtel. — b. Halb. — c. Einfach-Schwefeleisen. Gewässertes. — d. Eisensulfürsulfid. α. Magnetkies. β. Fe^3S^4? — e. Anderthalb-Schwefeleisen. — f. Zweifach-Schwefeleisen. — B. Schwefel-Eisenoxydul? 336. — C. Eisenoxysulfid 336. — D. Unterschwefligs. Eisenoxydul 336. — E. Schwefligs. Eisenoxydul 337. — F. Schwefligs. Eisenoxyd 337. — G. Unterschwefels. Eisenoxydul 338. — H. Unterschwefels. Eisenoxyd 338. — I. Schwefels. Eisenoxydul 339 bis 343. a. Neutrales. α. Wasserfrei. β. Mit $1H^2O$. γ. Mit $2H^2O$. δ. Mit $3H^2O$. ε. Mit $4H^2O$. ζ. Mit $5H^2O$. η. Mit $7H^2O$. — b. Saures. — K. Schwefels. Eisenoxyduloxyd 343 bis 344. — L. Schwefels. Eisenoxyd 344 bis 348. a. Basische Salze α bis λ. — b. Neutrales. α. Wasserfrei. β. Gewässert. Coquimbit. — M u. N. Schwefelkohlenstoff-Eisensulfür und -Sulfid 348. — O. Schwefelphosphor-Eisensulfür 348. — P. Dreifach-Schwefelphosphor-Eisensulfür 348. — Q. Schwefels. und phosphors. Eisenoxyd 348.

Eisen und Selen: A. Seleneisen 348 bis 349. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Selenigs. Eisenoxydul 349. a. Gesättigt. — b. $^1/_2$-gesättigt. — C. Selenigs. Eisenoxyd 349. a. Basisch. — b. Neutral. — c. Saures. — D. Selens. Eisenoxydul 350. a. Mit $5H^2O$. — b. Mit $7H^2O$.

Eisen und Jod: A. Eisenjodür 350. a. Wasserfrei. b. Gewässert. — Eisenjodid? B. Jods. Eisenoxydul? 351. — C. Jods. Eisenoxyd 351 bis 352. — D. Ueberjods. Eisenoxyd 352.

Eisen und Brom: A. Eisenbromür 352 bis 353. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Eisenbromid 353. Wässriges Eisenbromid. — C. Eisenoxybromid 353. — D. Bromsaures Eisenoxyd 353.

Eisen und Chlor: A. Eisenchlorür 354 bis 355. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. α. Mit $2H^2O$. β. Mit $4H^2O$. — B. Eisenchlorürchlorid 355. — C. Eisenchlorid 356 bis 359. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. α. Mit $6H^2O$. β. Mit $12H^2O$. Wässriges Eisenchlorid (Ergänz. S. 1382). — D. Eisenoxychlorid 359 bis 361. a. Lösliches. — b. Unlösliches. — E. Chlors. Eisenoxydul und Eisenoxyd 362. — F. Ueberchlors. Eisenoxydul 362. — G. Chlorphosphor-Eisenchlorid 362.

Eisen und Fluor: A. Eisenfluorür 362. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Eisenfluorid 363. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — C. Eisenoxyfluorid 363 bis 364.

Eisen und Stickstoff: A. Stickstoffeisen (Ergänz. S. 1382) 364. — B. Salpetrigs. Eisenoxyd? 365. — C. Salpeters. Eisenoxydul 365. — D. Salpetersaures Eisenoxyd 366 bis 370. a. Basisch. α. Lösliches. β. Nicht oder schwer lösliches. — b. Neutrales. α. Mit $2H^2O$. β. Mit 12 H^2O. γ. Mit $18H^2O$. — E. Eisenoxyd-Ammoniak 370. — F. Kohlens. Eisenoxyd-Ammoniak 370. — G. Phosphors. Ammonium-Eisenoxydul 370 bis 371. a. Gesättigt. — b. ²/₃-gesättigt. — H. Phosphors. Eisenoxyd-Ammoniak 371. — I. Pyrophosphamins. Eisenoxyd 371. — K. Pyrophosphamins. Eisenoxyd-Ammoniak? 371. — L. Pyrophosphotriamins. Eisenoxydul 372. — M. Stickoxydschwefeleisen 372 bis 374. a bis c. — N. Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffeisen 374. — O. Schwefels. Ammonium-Eisenoxydul 375. — P. Schwefels. Ammonium-Eisenoxyd 376. a. Basisch. b. Eisenammoniakalaun. — Q. Selens. Ammonium-Eisenoxydul 376. — R. Eisenbromid haltendes Bromammonium. 377. — S. Eisen-Stickoxydchlorid 377. — T. Eisenchlorür-Ammoniak 377. — U. Eisenchlorür haltender Salmiak 377. — V. Eisenchlorid-Ammoniak 377 bis 378. — W. Eisenchlorid-Salmiak 378. — X. Eisenchloridhaltender Salmiak 378. — Y. Eisenfluorid-Fluorammonium 378. a. Mit $4NH^4F$. — b. Mit $6NH^4F$.

Eisen und Kalium: A. Eisenkalium 379. — B. Eisenoxydkali 379. — C. Eisens. Kali 380 bis 382. Wässriges eisensaures Kali. — D. Kohlens. Eisenoxydkali 382. — E. Boreisenkalium 382. — F. Schwefeleisenkalium 382. a bis e. — G. Schwefligs. Eisenoxydkali 383. a u. b. — H. Schwefels. Eisenoxydkali 383 bis 384. a. Mit 2 At. H^2O. — b. Mit $6H^2O$. — I. Schwefels. Eisenoxydkali 384 bis 387. a bis i. Basische Salze. — k. Neutrales wasserfreies. — l. Kalieisenalaun. — K. Selens. Eisenoxydulkali 387. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — L. Eisenchlorür-Chlorkalium 387. — M. Eisenchlorid-Chlorkalium 387 bis 388. — N. Eisenfluorür-Fluorkalium 388. — O. Eisenfluorid-Fluorkalium 388. — P. Stickoxyd-Schwefeleisenkalium 388 bis 390.

Eisen und Natrium: A. Eisenoxydnatron 390. — B. Eisens. Natron 390. — C. Kohlens. Eisenoxydnatron 390. — D. Bors. Eisenoxydul- und Eisenoxydnatron 390. — E. Pyrophosphors. Eisenoxydulnatron 390. — F. Pyrophosphors. Eisenoxydnatron 390. — G. Schwefeleisennatrium 391. — H. Schwefels. Eisenoxydulnatron 392. — I. Basisch-schwefels.

Eisenoxydnatron 392. — K. Eisenchlorid-Chlornatrium 392. — L. Eisenfluorid-Fluornatrium 392. — M. Stickoxyd-Schwefeleisennatrium 393.

Eisen und Lithium: 393.

Eisen und Cäsium: 394.

Eisen und Barium: A. Eisenbarium 394. — B. Eisensaurer Baryt 394 bis 395. — C. Schwefeleisenbarium 395.

Eisen und Calcium: A. Eisenoxydkalk 395. — B. Unterphosphorigs. Eisenoxydulkalk 395. — C. Phosphors. Eisenoxydkalk 395. — D. Kohlens. Eisenoxydulkalk 395. — E. Schwefeleisencalcium 395.

Eisen und Magnesium: A. Eisenmagnesium 396. — B. Eisenoxyd-Magnesia 396. a. Wasserfreie. — b. Gewässerte. — C. Kohlens. Eisenoxydul-Magnesia 396. a. Pistomesit. b. Mesitit. — D. Bors. Eisenoxyd-Magnesia 396. — E. Schwefels. Eisenoxydul-Magnesia 396. — F. Schwefels. Eisenoxydoxydul-Magnesia 397. — G. Gemischte Doppelsalze von schwefels. Eisenoxydul u. Magnesia mit schwefels. Ammoniumoxyd u. Kali 397. — H. Kohlens. Kalk-Magnesia-Eisenoxydul 397.

Eisen und Cerium: Kohlenstoff-Eisen-Cerium 397.

Eisen und Beryllium: A. Eisenberyllium 397. — B. Kohlenstoff-Eisen-Beryllium 397. — C. Schwefels. Beryllerde-Eisenoxydul (Ergänz. S. 1382) 397 bis 398.

Eisen und Aluminium: A. Eisenaluminium 398. — B. Thonerde-Eisenoxydul 398. — C. Thonerde-Eisenoxydhydrat 398. — D. Kohlenstoff-Eisen-Aluminium 399. — E. Phosphors. Eisenoxyd-Thonerde 399. — F. Schwefels. Thonerde-Eisenoxydul 399. — G. Schwefels. Thonerde-Eisenoxyd 399. — G*. Alaun mit schwefels. Eisenoxydulkali (Ergänz.) 1382. — H. Thonerde-Eisenoxydul-Magnesia und Thonerde-Eisenoxyd-Magnesia 399. — I. Schwefels. Thonerde-Eisenoxydul-Magnesia 400.

Eisen und Silicium: A. Siliciumeisen 400 bis 401. a. Fe^4Si. — b. Fe^2Si. — c. $Fe^{10}Si^9$. — d. $FeSi^2$. — B. Kiesels. Eisenoxydul 401 bis 402. a. Basisch. — b. Orthokieselsaures. — c. Metakiesels. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — d. Saures. C. Kiesels. Eisenoxyduloxyd 402. a. Puddelschlacke. b. Cronstedtit. — D. Kiesels. Eisenoxyd 402. a. Hisingerit. — b. Chloropal. — c. — d. Anthosiderit. E. Kohlenstoff-Siliciumeisen 403. — F. Fluorsilicium-Eisenfluorür 403. — G. Kiesels. Doppelsalze von Eisenoxyd und -Oxydul mit Alkalien, alkalischen Erden und Thonerde 403 bis 407. a. *Wasserfreie.* α. Hauptsächlich RO haltende: Chrysolith. Hedenbergit. Salit. Cummingtonit. Hypersthen. Anthophyllit. β. Auch R^2O^3 haltende: Allmandit. Andradit. Bredbergit. Allanit. Epidot. Ilvait. Lepidomelan. Aegirit. Akmit. Arfvedsonit. Wichtisit. Glasflüsse. — b. *Wasserhaltende.* α. Hauptsächlich RO haltende: Krokydolit. Hydrophit. β. Auch R^2O^3 haltende: Stilpnomelan. Glaukonit. Palagonit. Voigtit. Jollyt. Prochlorit. Corundophilit. Chloritoid. Thuringit. — H. Kiesels. Eisenoxyd mit kohlens. Kali 407.

Eisen und Titan: A. Eisentitan 407. — B. Orthotitans. Eisenoxydul 408. C. Titans. Eisenoxydul mit Eisenoxyd 408. α. Hexagonal. β. Regulär. — D. Titans. Eisenoxyd 408. — E. Fluortitan-Eisenfluorür 409. — F. Fluortitan-Eisenfluorid 409. — G. Kiesels. und titans. Doppelsalze von Eisenoxydul oder -Oxyd mit Alkalien, Erdalkalien und Erden 409. Titanit. — Schorlomit.

Eisen und Tantal: A. Tantaleisen 409. — B. Tantals. Eisenoxydul 409. (Ergänz. S. 1382). — a. Tantalit. — b. Tapiolit.

Eisen und Niob: Tantals. und niobsaures Eisenoxydul 410.

Eisen und Wolfram: A. Wolframeisen 410. — B. Wolframs. Eisenoxydul 410 bis 411. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — c. Saures. — C. Wolframs. Eisenoxyd 411. — C*. Metawolframs. Eisenoxydul (Ergänz.) 1382. — D. Metawolframs. Eisenoxyd 411. — E u. F. Dreifach-Schwefelwolfram-Eisensulfür und -Sulfid 411. — G. Eisenwolframsäure (Ergänz.) 1382. — H. Eisenwolframs. Ammoniumoxyd (Ergänz.) 1382. — I. Eisenwolframs. Kali (Ergänz.) 1382. — K. Eisenwolframs. Baryt (Ergänz.) 1382.

Eisen und Molybdän: A. Molybdäneisen 411. — B. Molybdäns. Eisenoxydul 412. — C. Molybdäns. Eisenoxyd 412. — D. Dreifach-Schwefelmolybdän-Eisensulfür 413. — E. Dreifach-Schwefelmolybdän-Eisensulfid 413. — F u. G. Vierfach-Schwefelmolybdän-Eisensulfür und -Sulfid 413. H. Molybdäns. Ammonium- und Kaliumeisenoxyd 413.

Eisen und Vanadin: A. Metavanadins. Eisenoxydul? 413. — B. Metavanadins. Eisenoxyd 413.

Eisen und Chrom: A. Chromoxyd-Eisenoxydul 414. — B. Chromoxyd-Eisenoxyd 414. — C. Chroms. Eisenoxyd 414. a. u. b. Basisch. — c. Saures. — D. Kohlenstoff-Chromeisen 414. a. Chromreicheres. — b. Chromstahl. — E. Chromchlorid-Eisenoxyd 414. — F. Chromoxyd-Eisenoxydul-Magnesia 414. — G. Chrom-Aluminiumoxyd-Eisenoxydul-Magnesia 414. — H. Kiesels. Chrom-Eisenoxyd-Thonerde 415.

Eisen und Uran: 415.

Eisen und Mangan: A. Manganeisen 415. — B. Manganhaltiges Magneteisen 415. — C. Phosphors. Eisenmanganoxydul 415. — C*. Halbschwefeleisenmangan (Ergänz.) 1383. — D. Schwefels. Eisenmanganoxydul 416. — E. Phosphors. Eisenmanganoxydul mit Manganfluorür und -Chlorür 416. a. Eisenmangan-Wagnerit. b. Eisenapatit. — F. Gemischte schwefels. Eisenmanganoxyduldoppelsalze mit schwefels. Kali oder Ammoniak 416. — G. Phosphors. Eisenmanganoxydul-Lithion 416. — H. Triplit 416. — I. Childrenit 416. — K. Kiesels. Eisenmanganoxydul (Ergänz. S. 1383) 416. a. Knebelit. — b. Eisenmangan-Chrysolith. — c. Ekmannit. — L. Verschiedene eisen- und manganhaltige Doppelsilicate 417. Spessartit. Partschinit. Piemontit. Babingtonit. Pyrosmalit. — M. Wolframs. Eisenmanganoxydul. a. $4RO,3WO^3$. Ferberit. β. Megabasit. — b. $R.O^2.WO^2$. Wolframit (Ergänz. S. 1383). α bis γ. Verschiedene künstlich dargestellte Gemische. — N. Eisenmanganwolframs. Ammoniumoxyd (Ergänz.) 1383. — O. Molybdäns. Eisenmanganoxydul 419.

Eisen und Arsen: A. Arseneisen 419. a. Fe^2As^2. — b. Natürliches. — B. Arsenigs. Eisenoxydul 419. — C. Arsenigs. Eisenoxyd 420. — D. Arsens. Eisenoxydul 420 bis 421. a. Gesättigt. — b. ¹/₃-gesättigt. — E. Arsens. Eisenoxyduloxyd 421. — F. Arsens. Eisenoxyd 421 bis 422. a. Basisch. α bis γ. Künstlich. δ. Pharmakosiderit. — b. Normales. α. Mit $4H^2O$. β. Mit $8H^2O$. — c. Saures. — G. Schwefels. und arsens. Eisenoxyd 422. — H. Dreifach-Schwefelarsen-Eisensulfür 422. — I. Dreifach-Schwefelarsen-Eisensulfid 423. — K. Fünffach-Schwefelarsen-Eisensulfür 423. — L. Fünffach-Schwefelarsen-Eisensulfid 423. — M. Schwefelarseneisen 423. — N. Arsens. Eisenoxydkalk 423. — O. Arsensiliciumeisen 423.

Eisen und Antimon: A. Antimoneisen 423. a. Fe^3Sb. — b. Fe^3Sb^2. — c. FeSb. — d. Fe^3Sb^4. — e. $FeSb^2$. — B. Antimons. Eisenoxydul 424. — C. Dreifach-Schwefelantimoneisen 424. — D. Fünffach-Schwefelantimoneisen 424. — E. Stickoxyd-Schwefelantimoneisen 424. — F. Antimoneisenkalium 424.

Eisen und Tellur: A. Tellureisen 424. — B. Tellurigs. Eisenoxydul 424. C. Tellurigs. Eisenoxyd 424. — D. Tellurs. Eisenoxydul 424. — E. Tellurs. Eisenoxyd 424. — F u. G. Zweifach-Schwefeltellur-Eisensulfür u. -Sulfid 424.

Eisen und Wismuth: A. Wismutheisen 424. — B. Wismutheisenkalium 424.

Eisen und Zink: A. Eisenzink 425. — B. Eisenoxyd-Zinkoxyd 425. — C. Kohlenstoffeisenzink 426. — D. Schwefels. Eisenoxydul-Zinkoxyd 426. — E. Gemischte schwefels. Zinkeisenoxyduldoppelsalze mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd 426. — F. Franklinit 426. — G. Jeffersonit 426. H. Danalit 426.

Eisen und Kadmium: Eisenchlorür-Chlorkadmium 426.

Eisen und Zinn: Zinneisen 427.

Eisen und Thallium: A. Schwefels. Thalliumeisenoxydul 428. — B. Eisenthalliumalaun 428. — C. Thalliumchlorür-Eisenchlorid 428. — D. Gemischte Eisenalaune 429.

Eisen und Blei: A. Bleieisen 429. — B. Arsens. Eisenoxyd-Bleioxyd 429.

Kapitel XXXIX. Kobalt.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 430. — Darstellung 431. — Darstellung aus den Rohmaterialien 431 bis 433. a. Abscheidung des Arsens. — b. Scheidung des Kobalts vom Nickel, Eisen (und Mangan). — Eigenschaften 433. Atomgewicht 433.

Kobalt und Sauerstoff (Ergänz. S. 1383): A. Kobaltoxydul 434 bis 438. a. Wasserfreies. — b. Kobaltoxydulhydrat. — Kobaltoxydulsalze. — B. Kobaltoxyduloxyd 438 bis 440. a. $6CoO,Co^2O^3$. — b. $4CoO,Co^2O^3$. — c. $2CoO,Co^2O^3$. — d. CoO,Co^2O^3. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. — e. $CoO,3Co^2O^3$. — Kobaltoxyduloxydsalze. — C. Kobaltoxyd 440 bis 443. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. Kobaltoxydsalze. — D. Kobaltsäure 443.

Kobalt und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffkobalt 443. — B. Kohlens. Kobaltoxydul 443 bis 445. a. Basisch. — b. Gesättigt. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. — c. Saures.

Kobalt und Bor: Bors. Kobaltoxydul 444.

Kobalt und Phosphor: A. Phosphorkobalt 445. a. Mit sehr überschüssigem Kobalt. — b. Co^3P^2. — B. Unterphosphorigs. Kobaltoxydul 446. (Ergänz. S. 1383). — C. Phosphorigs. Kobaltoxydul 446. — D. Orthophosphors. Kobaltoxydul 447. a. Gesättigt. α. Mit $2H^2O$. β Mit $8H^2O$. — b. $^2/_3$-gesättigt. — c. $^1/_3$-gesättigt. — E. Pyrophosphors. Kobaltoxydul 448. — F. Pyrometaphosphors. Kobaltoxydul 448. — G. Metaphosphors. Kobaltoxydul 448. a. Monometaphosphors. — b. Dimetaphosphors. — c. Hexametaphosphors.

Kobalt und Schwefel: A. Dreiviertel-Schwefelkobalt 448 bis 449. — B. Einfach-Schwefelkobalt 449. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — C. Vierdrittel-Schwefelkobalt 449. — D. Anderthalb-Schwefelkobalt 449 bis 450. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — E. Zweifach-Schwefelkobalt 450. — F. Kobaltoxy-

sulfür 450. — G. Unterschwefligsaures Kobaltoxydul 450. — H. Schwefligs. Kobaltoxydul 451. — a. Basisch. — b. Neutral. — I. Unterschwefels. Kobaltoxydul 451. (Berichtig. S. 547 bei dem Nickelsalz). — K. Schwefels. Kobaltoxydul 451 bis 452. a. Basisch. — b. Neutral. α. Mit $4H^2O$. β. Mit $6H^2O$. γ. Mit $7H^2O$. — L. Schwefels. Kobaltoxyduloxyd 452. — M. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkobalt 452.

Kobalt und Selen: A. Selenkobalt 452. — B. Selenigs. Kobaltoxydul 453. — C. Selens. Kobaltoxydul 453. a. Mit $5H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — c. Mit $7H^2O$.

Kobalt und Jod: A. Jodkobalt 454. — B. Kobaltoxyjodür 454. — C. Jods. Kobaltoxydul 454. — D. Ueberjods. Kobaltoxydul 454.

Kobalt und Brom: A. Bromkobalt 455. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — B. Broms. Kobaltoxydul 455.

Kobalt und Chlor: A. Chlorkobalt 455 bis 457. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. α. Mit $2H^2O$. β. Mit $4H^2O$. γ. Mit $6H^2O$. δ. Mit $8H^2O$. — B. Chlors. Kobaltoxydul 457.

Kobalt und Fluor: A. Fluorkobalt 457. — B. Kobaltoxyfluorür 458.

Kobalt und Stickstoff: A. Salpetrigs. Kobaltoxydul 458. — B. Salpetrigs. Kobaltoxyduloxyd 458. — C. Salpetrigs. Kobaltoxyd 458. — D. Salpeters. Kobaltoxydul 458. a. Basisch. — b. Neutral. — E. Kobaltoxydhydrat-Ammoniak 459 bis 461. a. Mit $8NH^3$. Praseo- und Fuscokobaltsalze. — b. Mit $10NH^3$. α. Roseokobaltoxydhydrat. Roseosalze. β. Purpureokobaltoxydhydrat. Purpureosalze. — c. Mit $12NH^3$. Luteokobaltoxydhydrat. Luteosalze. — F. Kobalthyperoxyd-Ammoniakverbindungen 461. — G. Kohlens. Ammonium-Kobaltoxydul 461 bis 462. a. Neutral. — b. Saures. α. Mit $9H^2O$. β. Mit $12H^2O$. — H. Kohlens. Kobaltoxyd-Ammoniak 462. a. Purpureosalz. — b. Luteosalz. α. Neutrales. β. Saures. — I. Phosphors. Ammoniumkobaltoxydul 463. — K. Phosphors. Kobaltoxyd-Ammoniak 463 bis 464. a. Gesättigt-orthophosphors. Luteosalz. — b. — c. Orthometaphosphors. Luteosalz. — d. Metaphosphors. Luteosalz. — e. Pyrophosphorsaures Purpureosalz. — L. Pyrophosphotriamins. Kobaltoxydul 464. — M. Schwefligs. Kobaltoxyd-Ammoniak 465 bis 466. — N. Unterschwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 466 bis 467. — O. Schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniak 467. — P. Schwefels. Ammonium-Kobaltoxydul 467. — Q. Schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 468 bis 473. a. Fuscosalz. — b. α. Basisches und β. Normales Purpureosalz. — c. Saures Purpureosalz. — d. Saures Roseosalz. — e. Normales Luteosalz. — R. Schwefels. Kobalthyperoxyd-Ammoniak 473. — S. Selens. Ammonium-Kobaltoxydul 473. — T. Kobaltjodür-Ammoniak 473 bis 474. a. Mit $4NH^3$. — b. Mit $6NH^3$. — U. Kobaltjodid-Ammoniak 474. a. Purpureosalz. — b. Luteosalz. — V. Kobaltjodid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 474 bis 475. a. Roseosalz. — b. Luteosalz. — W. Jods. Kobaltoxydul-Ammoniak 475. — X. Kobaltbromür-Ammoniak 475. — Y. Kobaltbromid-Ammoniak 475. — Z. Broms. Kobaltoxyd-Ammoniak 476. — AA. Kobaltbromid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 476. — BB. Kobaltchlorür-Ammoniak 476 bis 477. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — c. Mit $6NH^3$. — CC. Kobaltchlorür-Salmiak 477. — DD. Kobaltchlorür-Salmiak-Ammoniak 478. — EE. Kobaltchlorid-Ammoniak 478 bis 488. Ueber die Entstehungsbedingungen der Kobaltchlorid-Ammoniake. — a. Dichrokobaltchlorid. — b.

Praseokobaltchlorid. — c. α u. β. Purpureo- und Roseokobaltchlorid. — d. Luteokobaltchlorid.— FF. Kobaltoxychlorid-Ammoniak 488 bis 490. a u. b. Fuscosalze. — c. S. g. normales Purpureochlorid. — d. Chlorhydrate d'oxycobaltiaque. — e. Schwarzes Salz. — — GG. Phosphors. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak 490. — HH. Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 490. a. Roseosalz. — b. Luteosalz. — II. Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak und schwefels. Ammoniumoxyd 491. — KK. Kobaltchlorid-Ammoniak mit jods. Kobaltoxyd-Ammoniak 492. — LL. Ammoniumkobaltfluorür 492. — MM. Salpetrigs. Ammonium-Kobaltoxyd 492. — NN. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak 493. — OO. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak mit salpetrigs. Ammoniumoxyd 494. — PP. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd 494. — Doppelsalze von salpetrigs. und anderen Kobaltoxyd-Ammoniaksalzen 494. a. Xanthokobaltsalze. — b. Flavokobaltsalze. — QQ. Salpetrigs. und schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 495. a. Schwefels. Xanthokobaltoxyd. — b. Schwefels. Flavokobaltoxyd (Berichtig. S. 1383). — RR. Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak 495 bis 496. a. Xanthokobaltchlorid. — b. Flavokobaltchlorid (Berichtig. S. 1383). — c. u. d. — SS. Salpetrigsalpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak 497 bis 498. a. Salpeters. Xanthokobaltoxyd. — b. Salpeters. Flavokobaltoxyd (Berichtig. S. 1383). — TT. Salpeters. Kobaltoxydul-Ammoniak 498. — UU. Salpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak 498 bis 501. a und b. Fuscosalze. — c. Basisches Pentaminkobaltsesquioxydsalz. — d. α. Purpureosalz. β. Roseosalz. γ. Basisches Purpureosalz. — e. Luteosalz. — VV. Salpeters. Kobalthyperoxyd-Ammoniak 501.

Kobalt und Kalium: A. Kobaltoxydulkali 503. — B. Kobaltoxydkali 503. — C. Kobalts. Kali 503 bis 505. — D. Kohlens. Kobaltoxydulkali 505. — E. Schwefligs. Kobaltoxydulkali 505. — F. Schwefligs. Kobaltoxydkali 505. — G. Schwefels. Kobaltoxydulkali 506. a. Gewässert. b. Wasserfrei. — H. Selens. Kobaltoxydulkali 506. — I. Fluorkobaltkalium 506. — K. Salpetrigs. Kobaltoxydulkali 506 bis 507. — L. Salpetrigs. Kobaltoxydkali 508 bis 510. — M. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali-Ammoniak 510.

Kobalt und Natrium: A. Kobaltoxydulnatron 510. — B. Kobaltoxydnatron 510. — C. Kohlens. Kobaltoxydulnatron 510 bis 511. a. Mit $4H^2O$. — b. Mit $10H^2O$. — D. Phosphors. Kobaltoxydulnatron 511. — E. Monometaphosphors. Kobaltoxydulnatron 511. — F. Schwefligs. Kobaltoxydulnatron 511. — G. Schwefligs. Kobaltoxydnatron 511 bis 512. — H. Salpetrigs. Kobaltoxydnatron 512.

Kobalt und Cäsium: 512.

Kobalt und Lithium: 512.

Kobalt und Barium: Salpetrigs. Kobaltoxydul-Kali-Baryt 512.

Kobalt und Strontium: Salpetrigs. Kobaltoxydul-Kali-Strontian 513.

Kobalt und Calcium: A. Unterphosphorigs. Kobaltoxydul-Kalk 513. — B. Salpetrigs. Kobaltoxydul-Kali-Kalk 513.

Kobalt und Magnesium: A. Kobaltoxydul-Magnesia 514. — B. Schwefels. Kobaltoxydul-Magnesia 514. — C. Gemischte schwefels. Kobaltdoppelsalze mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd 514.

Kobalt und Cerium: A. Salpeters. Kobalt-Ceroxydul 514. — B. Schwefels. Ceroxydul mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 514. a. Roseosalz. — b. Luteosalz. — C. Schwefels. Ceroxyd mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 515. a. Roseosalz. — b. Luteosalz.

Kobalt und Lanthan: Schwefels. Lanthanoxydul mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak 515 bis 516.

Kobalt und Aluminium: A. Thonerde-Kobaltoxydul 516. — B. Thonerde-Magnesia-Kobaltoxydul 516.

Kobalt und Silicium: A. Kiesels. Kobaltoxydul 516. — B. Fluorsiliciumkobalt 516. — C. Kobaltglas 516.

Kobalt und Wolfram: Kobaltwolfram 516. — B. Wolframs. Kobaltoxydul 517. a. Neutrales. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — b. Saures. — C. Metawolframs. Kobaltoxydul 517. — D. Dreifach-Schwefelwolframkobalt 517.

Kobalt und Molybdän: A. Molybdäns. Kobaltoxydul 517 bis 518. a. Neutrales. — b. Saures. — B u. C. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdänkobalt 518. — D. Fluoroxymolybdän-Fluorkobalt 518. — E. Molybdäns. Kobaltoxydul-Ammoniak.

Kobalt und Vanadin: Vanadins. Kobaltoxydul 518. a. Einfach. b. Saures.

Kobalt und Chrom: A. Chromoxyd-Kobaltoxydul 518. — B. Chroms. Kobaltoxydul 519. — C. Chroms. Kobaltoxydul-Ammoniak 519. — D. Chroms. Kobaltoxyd-Ammoniak 519. a. Purpureosalz. — b. Luteosalz. — E. Chroms. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Salmiak 520. — F. Chroms. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak 520.

Kobalt und Mangan: A. Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul 520. — B. Gemischte Doppelsalze von schwefels. Mangan- und Kobaltoxydul mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd 521.

Kobalt und Arsen: A. Arsenkobalt 521. — B. Arsenigs. Kobaltoxydul 521 bis 522. a. 2/3-gesättigt. — b. 1/2-gesättigt. — C. Arsens. Kobaltoxydul 522. a. Basisch. — b. Gesättigt. — c. Saures. — D. Dreifach-Schwefelarsenkobalt 522. — E. Fünffach-Schwefelarsenkobalt 522. — F. Glanzkobalt 523. — G. Arsensiliciumkobalt 523.

Kobalt und Antimon: A. Antimonkobalt 523. — B. Antimonigs. Kobaltoxydul 523. — C. Antimons. Kobaltoxydul 523. — D. Fünffach-Schwefelantimonkobalt 524.

Kobalt und Tellur: A. Tellurigs. Kobaltoxydul 524. — B. Tellurs. Kobaltoxydul 524. — C. Zweifach-Schwefeltellurkobalt 524.

Kobalt und Wismuth: Schwefelarsenkobaltwismuth 524.

Kobalt und Zink: A. Kobaltzink 524. — B. Kobaltoxydul-Zinkoxyd 524. C. Phosphors. Zink-Kobaltoxydul 524. — D. Schwefels. Zink-Kobaltoxydul 525. — E. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd 525.

Kobalt und Kadmium: Kobaltchlorür-Chlorkadmium 525 bis 526.

Kobalt und Zinn: A. Kobaltzinn 526. — B. Zinns. Kobaltoxydul 526. — C. Zinnchlorid-Chlorkobalt 526. — D. Kobaltchlorid-Ammoniak und Zinnchlorür 526.

Kobalt und Thallium: 526 bis 527.

Kobalt und Blei: Salpetrigs. Kobaltoxyd-Bleioxyd-Kali 528.

Kobalt und Eisen: A. Kobalteisen 527. — B. Kobaltoxydul-Eisenoxyd 527. — C. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 527. — D. Arsenkobalteisen 527. — E. Schwefelarseneisenkobalt 528.

Kapitel XL. Nickel.

Literatur 528 bis 530. — Geschichte, Vorkommen 530. — Darstellung aus den Rohmaterialien 530 bis 533. a. Abscheidung des Arsens. — b. Scheidung des Nickels von Kobalt, Eisen und Mangan. — Reinigung des käuflichen Nickels 533. — Eigenschaften 533. — Atomgewicht 534.

Nickel und Sauerstoff: (Ergänz. S. 1384) A. Nickelsuboxyd (Ergänz. S. 1384) 535. — B. Nickeloxydul 535 bis 539. a. Wasserfreies. — b. Nickeloxydulhydrat. Nickeloxydulsalze. — C. Nickeloxyduloxyd 539. — D. Nickeloxyd 539 bis 540. a. Wasserfreies (Ergänz. S. 1384). — b. Gewässertes. — E. Nickelhyperoxyd 540.

Nickel und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffnickel 540. — B. Kohlens. Nickeloxydul 540 bis 541. a. Basisch. — b. Gesättigt. α. Wasserfrei. β. Gewässert.

Nickel und Bor: Bors. Nickeloxydul 541.

Nickel und Phosphor: A. Phosphornickel 542. a. Ni^5P^2. — b. Ni^2P. — c. Ni^3P^2. — B. Unterphosphorigs. Nickeloxydul 542. — C. Phosphorigs. Nickeloxydul 543. — D. Orthophosphors. Nickeloxydul 543. a. Gesättigt. — b. Saures. — E. Pyrophosphors. Nickeloxydul 543. — F. Metaphosphors. Nickeloxydul 544. a. Dimetaphosphors. — b. Hexametaphosphors.

Nickel und Schwefel: A. Halb-Schwefelnickel 544. — B. Einfach-Schwefelnickel 544. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — C. Vierdrittel-Schwefelnickel (Ergänz. S. 1384) 546. — D. Zweifach-Schwefelnickel 546. — D*. Tetrathions. Nickeloxydul (Ergänz.) 1384. — E. Unterschwefels. Nickeloxydul 546. — F. Schwefligs. Nickeloxydul 547. a. Basisch. — b. Neutral. α. Mit $4H^2O$. β. Mit $6H^2O$. — G. Unterschwefels. Nickeloxydul 547. — H. Schwefels. Nickeloxydul 547 bis 550. a. Basisch. — b. Neutral. a. Wasserfrei. β. Gewässert. αα. Mit $1H^2O$. ββ. $6H^2O$. γγ. Mit $7H^2O$. — I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelnickel 550

Nickel und Selen: A. Selennickel 550. — B. Selenigs. Nickeloxydul 550. a. Neutrales. — b. Saures. — C. Selens. Nickeloxydul 550.

Nickel und Jod: A. Jodnickel 551. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — B. Nickeloxyjodür 551. — C. Jods. Nickeloxydul 552. — D. Ueberjods. Nickeloxydul 552.

Nickel und Brom: A. Bromnickel 552 bis 553. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — B. Broms. Nickeloxydul 553.

Nickel und Chlor: A. Chlornickel 553 bis 554. — a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — B. Gewässertes Nickeloxychlorür 554. — C. Chlors. Nickeloxydul 554. — D. Ueberchlors. Nickeloxydul 1384. (Ergänz.)

Nickel und Fluor: 555.

Nickel und Stickstoff: A. Stickstoffnickel? 555. — B. Salpetrigs. Nickeloxydul 555. a. Basisch. — b. Neutral. — C. Salpeters. Nickeloxydul 555. a. Basisch. — b. Neutral. — D. Nickeloxydul-Ammoniak 556. — E. Koh-

lens. Ammonium-Nickeloxydul 556. — F. Phosphors. Nickeloxydul-Ammoniak 557. — G. Phosphors. Ammonium-Nickeloxydul 557. — H. Unterschwefligs. Nickeloxydul-Ammoniak 557. — I. Schwefligs. Nickeloxydul-Ammoniak 557. — K. Unterschwefels. Nickeloxydul-Ammoniak 558. — L. Schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak 558. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — M. Schwefels. Ammonium-Nickeloxydul 558. — N. Thiophosphodiamins. Nickeloxydul 559. — O. Selens. Ammonium-Nickeloxydul 559. — P. Jodnickel-Ammoniak 559. a. Mit $4NH^3$. — b. Mit $6NH^3$. Q. Jods. Nickeloxydul-Ammoniak 560. — R. Bromnickel-Ammoniak 560. — S. Broms. Nickeloxydul-Ammoniak 560. — T. Chlornickel-Ammoniak 560 bis 561. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $6NH^3$. — U. Chlornickel-Ammonium 561. — V. Fluornickel-Ammonium 562. — W. Salpetrigs. Nickeloxydul-Ammoniak 562. — X. Salpeters. Nickeloxydul-Ammoniak 562. — Y. Salpeters. Ammonium-Nickeloxydul 563. — Z. Salpeters. Nickeloxydul-Ammoniak mit Chlornickel-Ammoniak 563.

Nickel und Kalium: A. Nickeloxydulkali 563. — B. Kohlens. Nickeloxydulkali 563. a. Neutrales. — b. Saures. — C. Schwefels. Nickeloxydulkali 563. — D. Selens. Nickeloxydulkali 564. — E. Fluornickelkalium 564. — F. Salpetrigs. Nickeloxydulkali 564.

Nickel und Natrium: A. Kohlens. Nickeloxydulnatron 565. — B. Bors. Nickeloxydulnatron 565. — C. Phosphorsalz und Nickeloxydul 566. — D. Orthophosphors. Nickeloxydulnatron 566. — E. Metaphosphors. Nickeloxydulnatron 566.

Nickel und Cäsium: 556.

Nickel und Lithium: 566.

Nickel und Barium: A. Nickeloxydulbaryt 566. — B. Salpetrigs. Nickeloxydulbaryt 566. — C. Salpetrigs. Nickeloxydul-Kali-Baryt 566.

Nickel und Strontium: A. Nickeloxydulstrontian 567. — B. Salpetrigs. Nickeloxydul-Kali-Strontian 567.

Nickel und Calcium: A. Nickeloxydulkalk 567. — B. Salpetrigs. Nickeloxydul-Kali-Kalk 567.

Nickel und Magnesium: A. Nickeloxydul-Magnesia 568. — B. Phosphors. Nickeloxydul-Magnesia 568. — C. Schwefels. Nickeloxydul-Magnesia 568. — D. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 568.

Nickel und Cerium: Salpeters. Nickel-Ceroxydul 568.

Nickel und Beryllium: Schwefels. Nickeloxydul-Beryllerde 569. a. Mit $4H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — c. Mit $7H^2O$.

Nickel und Aluminium: A. Nickelaluminium 569. — B. Thonerde-Nickeloxydul 569. — C. Fluoraluminiumnickel 569.

Nickel und Zirkonium: A. Fluorzirkoniumnickel 570. a. Mit $2NiF^2$. — b. Mit $1NiF^2$. — B. Fluorzirkoniumnickelkalium 570.

Nickel und Silicium: A. Kiesels. Nickeloxydul 571. — B. Fluorsiliciumnickel 571. — C. Kiesels. Nickeloxydulmagnesia 571. a. Alipit. — b. Genthit. — c. Pimelit.

Nickel und Titan: Fluortitannickel 571.

Nickel und Wolfram: A. Wolframs. Nickeloxydul 572. a. Neutral. α. Was-

serfrei. β. Gewässert. — b. Saures. — B. Metawolframs. Nickeloxydul 572. (Ergänz. S. 1384.) — C. Dreifach-Schwefelwolframnickel 672. — D. Fluoroxywolfram-Fluornickel (Ergänz.) 1384.

Nickel und Molybdän: A. Molybdäns. Nickeloxydul 572. — B. und C. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdännickel 573. — D. Fluoroxymolybdän-Fluornickel 573. — E. Molybdäns. Nickeloxydul-Ammoniak 573.

Nickel und Vanadin: Vanadins. Nickeloxydul 573. a. Neutral. — b. Saures.

Nickel und Chrom: A. Chromoxyd-Nickeloxydul 573. — B. Chroms. Nickeloxydul 573 bis 574. a. Basisch. — b. Normales und Saures. — C. Chroms. Nickeloxydul-Ammoniak 574.

Nickel und Mangan: Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 574.

Nickel und Arsen: A. Arsennickel 574 bis 576. a. Ni^4As^2. — b. Ni^3As^2. — c. NiAs. — d. $NiAs^2$. α. Chloanthit. β. Rammelsbergit. — B. Arsenigs. Nickeloxydul 576. — C. Arsens. Nickeloxydul 576. a. Basisch. — b. Gesättigt. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — D. Schwefelarsennickel 577. — E. und F. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsennickel 577. — G. Arsensiliciumnickel 577.

Nickel und Antimon: A. Antimonnickel 577 bis 578. a. Ni^3Sb^2. — b. NiSb. — B. Antimons. Nickeloxydul 578. a. Mit $6H^2O$. — b. Mit $12H^2O$. — C. Antimonschwefelnickel 578. — D. Fünffach-Schwefelantimonnickel 578.

Nickel und Tellur (Ergänz. S. 1384): A. Tellurigs. Nickeloxydul 579. — B. Tellurs. Nickeloxydul 579. — C. Zweifach-Schwefeltellurnickel 579.

Nickel und Wismuth: A. Wismuthnickel 579. — B. Schwefelwismuthnickel 579.

Nickel und Zink: A. Nickelzink 579. — B. Schwefels. Nickeloxydul-Zinkoxyd 579. — C. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 579.

Nickel und Kadmium: Chlorkadmiumnickel 580. a. Mit $2NiCl^2$. — b. Mit $1NiCl^2$.

Nickel und Zinn: A. Zinnnickel 580. — B. Zinnchlorid-Nickelchlorür 580. — C. Zinnfluorid-Nickelfluorür 581.

Nickel und Thallium: A. Unterschwefels. Nickelthalliumoxydul? 581. — B. Schwefels. Nickelthalliumoxydul 581.

Nickel und Blei: A. Nickelblei 581. — B. Nickeloxydul-Bleioxyd 581.

Nickel und Eisen: A. Nickeleisen 581 bis 582. — B. u. C. Nickeleisenoxydul und Nickeloxydul-Eisenoxyd 582. — D. Kohlenstoffnickeleisen 582. — E. Phosphornickeleisen 582. — F. Schwefeleisennickel 582. — G. Schwefels. Nickeleisenoxydul 582. — H. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 582. — I. Kiesels. Eisennickeloxydul-Magnesia 583.

Nickel und Kobalt: A. Nickelkobalt 583. — B. Schwefelnickelkobalt 583. — C. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 583. — D. Arsens. Nickelkobaltoxydul 583. — E. Arsens. Nickelkobaltoxydul-Magnesia 583.

Kapitel XLI. KUPFER.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 584. — Darstellung 584 bis 587. A. Im Großen. 1. Aus oxydischen Erzen. — 2. Aus kiesigen Erzen. — a. Schachtofenproceß. — b. Flammofenproceß. — c. Als Cementkupfer. — B. Im Kleinen. — Eigenschaften (Ergänz. S. 1384) 587 bis 591. — Atomgewicht (Ergänz. S. 1384) 591.

Kupfer und Sauerstoff (Ergänz. S. 1384): A. Kupfersuboxyd (Ergänz. S. 1384) 592. — B. Kupferoxydul 593 bis 596. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. Kupferoxydulsalze. — C. Kupferoxyduloxyd 596. — D. Kupferoxyd 597 bis 605. a. Wasserfrei (Ergänz. S. 1384). — b. Kupferoxydhydrat. α. Mit $^1/_3$ H^2O. β. Mit $1H^2O$. — Kupferoxydsalze — (Ergänz. S. 1384). — E. Kupfersäure 605. F. Kupferhyperoxyd 605 bis 606.

Kupfer und Wasserstoff: Wasserstoffkupfer 606.

Kupfer und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffkupfer 606. — B. Kohlens. Kupferoxyd 606 bis 610. a. Basisch. α. Mit 8 CuO. β. Mit 6 CuO. γ. Mit 3 CuO. δ. Mit $^5/_2$ CuO. ε. Mit 2 CuO. ζ. Mit $^3/_2$ CuO. — b. Saures.

Kupfer und Bor: A. Bors. Kupferoxydul 610. — B. Bors. Kupferoxyd 610.

Kupfer und Phosphor: A. Phosphorkupfer 610 bis 613. a. Cu^6P^2. — b. Cu^4P^2. — c. Cu^3P^2. — d. Cu^2P^2. — B. Unterphosphorigs. Kupferoxyd 613. — C. Phosphorigs. Kupferoxyd 613. — D. Orthophosphors. Kupferoxyd 614 bis 615. a. Basisch. α. Mit 6 oder 5 CuO. β. Mit 4 CuO. — b. Gesättigt. — c. $^2/_3$-gesättigt. — E. Pyrophosphors. Kupferoxyd 615 bis 616. a. Normales. — b. Allotropisches. — F. Metaphosphors. Kupferoxyd 616 bis 617. a. Dimetaphosphors. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — b. Hexametaphosphors.

Kupfer und Schwefel: A. Schwefelkupfer 617 bis 620. a. Kupfersulfür. — b. Kupfersulfid. — c. Mehrfachschwefelkupfer. — B. Kupferoxysulfide 620 bis 621. — C. Unterschwefligs. Kupferoxydul 621. — C*. Tetrathions. Kupferoxydul (Ergänz.) 1384. — C**. Tetrathions. Kupferoxyd (Ergänz.) 1385. — D. Schwefligs. Kupferoxydul 622. — E. Schwefligs. Kupferoxyduloxyd 622 bis 624. a. Mit $2H^2O$. — b. Mit $5H^2O$. — F. Schwefligs. Kupferoxyd 624. — G. Unterschwefels. Kupferoxyd 625. a. Basisch. — b. Neutral. — H. Schwefels. Kupferoxyd 625 bis 632. a. Basisch. — α. Mit 8 CuO. β. Mit 5 CuO. γ bis ζ. Mit 4 CuO. η u. ϑ. Mit $^7/_2$ CuO (Ergänz. S. 1384). ι u. κ. Mit 3 CuO. λ. Mit 2 CuO. — b. Neutral. α. Wasserfrei. β. Gewässert. αα. Mit $1H^2O$. ββ. Mit $2H^2O$. γγ. Mit $5H^2O$. δδ. Mit $6H^2O$. — I. Schwefelkohlenstoffkupfer 632. — K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer 632. — L. Schwefelphosphorkupfer 632 bis 633. a. $2Cu^2S,P^2S$. — b. Cu^2S,P^2S. — c. CuS,P^2S. — d. $2Cu^2S,P^2S^3$. — e. $8CuS,P^2S^5$. — f. $2CuS,P^2S^5$.

Kupfer und Selen: A. Halb-Selenkupfer 633. — B. Einfach-Selenkupfer 634. — C. Selenigs. Kupferoxydul 634. — D. Selenigs. Kupferoxyd 634. a. Basisch. — b. Einfach. — E. Selens. Kupferoxyd 634.

Kupfer und Jod: A. Kupferjodür 635. — B. Kupferhyperjodid? 636. — C. Jods. Kupferoxyd 636. a. Mit 2 CuO. — b. u. c. Mit 1 CuO. — D. Ueberjods. Kupferoxyd 637. a. Mit 5 CuO. — b. u. c. Mit 4 CuO. — d. Mit 2 CuO.

Kupfer und Brom: A. Kupferbromür 638. — B. Kupferbromür-Bromwasserstoff 638. — C. Kupferbromür-Bromid 638. — D. Kupferbromid

638. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — E. Kupferoxybromid 639. — F. Broms. Kupferoxyd 639. a. Basisch. — b. Neutral.

Kupfer und Chlor: A. Kupferquadrantchlorid-Kupferchlorid 639. — B. Kupferchlorür (Ergänz. S. 1385) 639 bis 641. — C. Kupferchlorür-Chlorwasserstoff 641. — D. Kupferchlorürchlorid 641. — E. Kupferchlorid 641 bis 643. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — F. Kupferoxychlorid 643 bis 646. a. Mit 2CuO. — b. Mit 3CuO. α. Wasserfrei. β. Gewässert (Ergänz. S. 1385). — c. Mit 7/2 CuO. — d. Mit 4CuO. — e. Mit 6CuO. — G. Unterchlorigs. Kupferoxyd. 646. — H. Chlors. Kupferoxyd 647. e. Basisch. — b. Neutrales. — I. Ueberchlors. Kupferoxyd 647. — K. Kupferchlorür-Kohlenoxyd 647.

Kupfer und Fluor: A. Kupferfluorür 648. — B. Kupferfluorid 648. — C. Kupferoxyfluorid 648. — D. Fluorborkupfer 649.

Kupfer und Stickstoff: A. Stickstoffkupfer 650. — B. Salpetrigs. Kupferoxyd 650. — C. Salpeters. Kupferoxyd 650 bis 652. a. Basisch. — b. Neutral. — C*. Kupferammonium (Ergänz.) 1385. — D. Kupferoxydul-Ammoniak 652. — E. Kupferoxyd-Ammoniak 652. — F. Kohlens. Kupferoxyd-Ammoniak 652 bis 654. — G. Borstickstoffkupfer 654. — H. Bors. Kupferoxyd-Ammoniak 654. — I. Orthophosphors. Kupferoxyd-Ammoniak 654. — K. Pyrophosphors. Kupferoxyd-Ammoniak 655. — L. Dimetaphosphors. Ammonium-Kupferoxyd 655. — M. Pyrophosphamins. Kupferoxyd 655. — N. Pyrophosphotriamins. Kupferoxyd 656. — O. Tetraphosphopentazots. Kupferoxyd 656. — P. Schwefelkupferammonium 656. — Q. Schwefligs. Ammonium-Kupferoxydul 657 bis 660. a. Mit 1/2 Ammoniumsalz. — b. Mit 1 Ammoniumsalz. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — c. Mit 5 Ammoniumsalz. — d. Mit 7 Ammoniumsalz. — R. Schwefligs. Ammonium-Kupferoxyduloxyd 660. — S. Unterschwefels. Kupferoxyd-Ammoniak 660. — T. Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak 661 bis 662. a. Mit $1NH^3$. — b. Mit $2NH^3$. — c. Mit $4NH^3$. — d. Mit $5NH^3$. — U. Schwefels. Ammonium-Kupferoxyd 662. — V. Thiophosphodiamins. Kupferoxyd 662. — W. Selens. Ammonium-Kupferoxyd 663. — X. Kupferjodür-Ammoniak 663. — Y. Kupferjodid-Ammoniak 663. — Z. Vierfach-Jodkupfer-Ammoniak 664. — AA. Sechsfach-Jodkupfer-Ammoniak 665. — BB. Jods. Kupferoxyd-Ammoniak 665. — CC. Kupferbromür-Ammoniak 665. — DD. Kupferbromid-Ammoniak 665. a. Mit $3NH^3$. — b. Mit $5NH^3$. — EE. Broms. Kupferoxyd-Ammoniak 665. — FF. Kupferchlorür-Ammoniak 666. — GG. Kupferchlorür-Salmiak 666. — HH. Kupferchlorürchlorid-Ammoniak 667. — II. Kupferchlorid-Ammoniak 667 bis 668. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — c. Mit $6NH^3$. — KK. Kupferchlorid-Ammoniak-Salmiak 668. — LL. Kupferchlorid-Salmiak 668 bis 669. a. Mit $1NH^4Cl$. — b. Mit $2NH^4Cl$. — MM. Ueberchlors. Kupferoxyd-Ammoniak 670. — NN. Unterschwefligs. Kupferoxyduloxyd mit Salmiak 670. — OO. Salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak 670. — PP. Salpeters. Kupferoxyd-Ammoniak 670.

Kupfer und Kalium: A. Kupferoxydulkali 671. — B. Kupferoxydkali 671 bis 672. — C. Kupfers. Kali 672. — D. Kohlens. Kupferoxydkali 672. — E. Pyrophosphors. Kupferoxydkali 673. — F. Schwefelkupferkalium 673. — G. Unterschweflig. Kupferoxydulkali 673 bis 674. a. Mit 4 At. Kalisalz. — b. Mit 3 At. Kalisalz. — H. Schwefligs. Kupferoxydulkali 674.

bis 675. a u. b. Saures. — c. Neutrales? — I. Schwefligs. Kupferoxyduloxyd-Kali 675. — K. Schwefels. Kupferoxydkali 675 bis 676. a. Neutrales. — b. Basisch. — L. Selens. Kupferoxydkali 676. — M. Kaliumkupferjodür 676. — N. Kaliumkupferchlorür (Ergänz. S. 1385) 676. — O. Kaliumkupferchlorid (Ergänz. S. 1385) 677. — P. Kaliumkupferfluorid 677. — Q. Schwefels. Kupferoxyd-Kali-Ammoniumoxyd 677.

Kupfer und Natrium: A. Kupferoxydnatron 677. — B. Kohlens. Kupferoxydnatron 677 bis 678. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — C. Phosphors. Kupferoxydnatron 678. — D. Pyrophosphors. Kupferoxydnatron 678 bis 679. a, b, c. 3/4, 1/2, 1/4 mit Kupferoxyd, 1/4, 1/2, 3/4 mit Natron gesättigt. — E. Tetrametaphosphors. Kupferoxydnatron 679. — F. Schwefelkupfernatrium 680. — G. Unterschwefligs. Kupferoxydnatron 680. — H. Unterschwefligs. Kupferoxydulnatron mit Kupfersulfid 680. — I. Schwefligs. Kupferoxydulnatron 681 bis 682. a. Mit 1 At. Natronsalz. α. Mit $2H^2O$. β. Mit $11H^2O$. — b. Mit 3/2 At. Natronsalz. — c. Mit 5 At. Natronsalz. — d. Mit 7 At. Natronsalz. — — K. Schwefels. Kupferoxydnatron 682. — L. Natriumkupferchlorür 683 — M. Unterschwefligs. Kupferoxydulnatron mit Chlornatrium 683. — N. Unterschwefligs. Kupferoxyduloxyd-Natron mit Ammoniak 683 bis 685.

Kupfer und Lithium: 685.

Kupfer und Cäsium: 685.

Kupfer und Barium: A. Kupferbarium? 685. — B. Kupferoxydbaryt? 685. — C. Kupfers. Baryt 685. — D. Schwefelkupferbarium 685. — E. Bariumkupferchlorür 685.

Kupfer und Calcium: A. Kupferoxydkalk? 685. — B. Kupfers. Kalk 685. — C. Phosphors. Kupferoxyd mit kohlens. Kalk 686. — D. Schwefelkupfercalcium 686. — E. Flußspath mit Kupfervitriol 686.

Kupfer und Magnesium: A. Schwefelkupfermagnesium 686. — B. Schwefels. Kupferoxyd-Magnesia 686 bis 687. — C. Schwefels. Magnesia mit selens. Kupferoxyd 687. — D. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 687.

Kupfer und Cerium: 687.

Kupfer und Beryllium: Schwefels. Kupferberylloxyd (Ergänz. S. 1385) 687.

Kupfer und Aluminium: A. Aluminiumkupfer 688. — B. Aluminiumkupferoxyd 688. — C. Schwefels. Aluminiumkupferoxyd 688. — D. Fluoraluminiumkupfer 688.

Kupfer und Zirkonium: A. Zirkonerde-Kupferoxyd 689. — B. Fluorzirkoniumkupfer 689. — a. Mit $2CuF^2$. — b. Mit 3/2 CuF^2.

Kupfer und Silicium: A. Siliciumkupfer 689 bis 690. — B. Kiesels. Kupferoxyd 690. a. Dioptas. — b. Chrysocoll. — c. Vierfach. — C. Fluorsilicium-Kupferfluorür 690. — D. Fluorsilicium-Kupferfluorid 690 bis 692. a. Mit $4H^2O$. — b. Mit $6H^2O$. — E. Kiesels. Kupferoxyd-Ammoniak 692.

Kupfer und Titan: A. Fluortitankupfer 692. — B. Fluortitankupfer mit Fluorammonium 693. — C. Fluortitankupfer mit Fluorkalium 692.

Kupfer und Tantal: Fluortantalkupfer 693.

Kupfer und Niob: Fluoroxyniob-Fluorkupfer 693.

Kupfer und Wolfram: A. Wolframkupfer 694. — B. Wolframs. Kupferoxyduloxyd 694. — C. Wolframs. Kupferoxyd 694 bis 695. — a. Neutrales.

— b. Saures. — D. Metawolframs. Kupferoxyd 695. — E. Dreifach-Schwefelwolfram-Kupfersulfid 695. — F. Fluorwolframkupfer 695. (Ergänzung S. 1385). — G. Wolframs. Kupferoxyd-Ammoniak 695. — H. Fluoroxywolframkupfer mit Fluorammonium 695. (Ergänz. S. 1385). — I. Wolframs. Kupferoxydkalk 695.

Kupfer und Molybdän: A. Molybdänkupfer 695. — B. Molybdäns. Kupferoxyd 695 bis 696. a. Basisch. — b. Saures. — C u. D. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdän-Kupfersulfid 696. — E. Molybdäns. Ammonium-Kupferoxyd 696.

Kupfer und Vanadin: A. Vanadins. Kupferoxyd 696 bis 697. a. Einfach. — b. Zweifach. — c. Volborthit. — B. Vanadins. Kupferoxydkalk 697.

Kupfer und Chrom: A. Chromkupferoxyd 697. (Ergänz. S. 1385). — B. Chroms. Kupferoxyd 697. — a. Ueberbasisch? — b. Basisch. — c. Neutral? — d. Saures. — C. Chrom- und schwefels. Kupferoxyd 698. — D. Chroms. Kupferoxyd-Ammoniak 698. — E. Chroms. Kupferoxydkali 699.

Kupfer und Uran: A. Urankupferoxyd 700. — B. Phosphors. Urankupferoxyd 700. C. Schwefels. Uranoxyduloxyd-Kupferoxyd 700. — D. Schwefels. Urankupferoxyd 700. E. Kohlens. Uranoxydul-Kupferoxyd-Kalk 700. — F. Schwefels. Uranoxyduloxyd-Kupferoxyd-Kalk 700.

Kupfer und Mangan: A. Kupfermangan 700. — B. Manganhyperoxyd-Kupferoxyd 701. — C. Uebermangans. Kupferoxyd 701. — D. Schwefels. Manganoxydul-Kupferoxyd 701. — E. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 701 bis 702. — F. Schwefels. Kupferoxyd-Manganoxydul-Magnesia-Kali 702.

Kupfer und Arsen: A. Arsenkupfer 702. a. $Cu^{18}As^2$. — b. $Cu^{12}As^2$. — c. Cu^6As^2. — d. Cu^5As^2. — e. Cu^4As^2. — f. Cu^3As^2. — B. Arsenigs. Kupferoxyd 702 bis 703. a. Scheele's Grün. — b. Saures. — C. Arsens. Kupferoxyd 703 bis 705. a. Mit 8CuO. — b. Mit 6CuO. — c. Mit 5CuO. *α*. Erinit. *β*. Cornwallit. *γ*. Tirolit. — d. Mit 4CuO. *α*. Mit $1 H^2O$. *β*. Mit $7H^2O$. — e. Gesättigt. — f. $^5/_6$-gesättigt. — g. $^2/_3$-gesättigt. — D. Arsenkupfersulfür 705. — E. Arsensulfür-Kupfersulfid 705. — F. Arsensulfid-Kupfersulfür 705. — G. Arsenkupfersulfid 705. — H. Arsens. Kupferoxyd-Ammoniak 706. a. $4NH^3, 2CuO, As^2O^5, 3H^2O$. — b. $3NH^3, 3CuO, As^2O^5, 4H^2O$ (Ergänz.) 1385. — I. Arsensiliciumkupfer (Ergänz.) 1386.

Kupfer und Antimon: A. Antimonkupfer. 706. a. $CuSb^2$. — b. Cu^2Sb^2. — c. Cu^3Sb^2. — d. Cu^4Sb^2. — B. Antimonoxyd-Kupferoxydul (oder Kupferoxyd?) 706 bis 707. — C. Antimonoxyd-Kupferoxyd 707. — D. Antimons. Kupferoxyd 707. — E. Antimonkupfersulfür 707. — F. Antimonkupfersulfid 707. — G. Antimons. Kupferoxyd-Ammoniak 707. — H. Antimonkupferkalium 708.

Kupfer und Tellur: A. Tellurkupfer 708. a. CuTe. — b. Cu^2Te^3. — B. Tellurigs. Kupferoxyd 708. — C. Tellurs. Kupferoxyd 708. a. Einfach. b. Zweifach. — D. Schwefeltellurkupfer 708.

Kupfer und Wismuth: A. Kupferwismuth 708. — B. Kupfersulfür-Schwefelwismuth 708 bis 709. a. Wittichenit. — b. Klaprothit. — c. Emplektit.

Kupfer und Zink: A. Kupferzink 709 bis 713. — B. Kohlens. Kupferzinkoxyd 713. — C. Phosphorkupferzink 714. — D. Schwefels. Kupferzinkoxyd 714. — E. Schwefels. und selens. Kupferzinkoxyd 714. — F. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd 715. — G. Schwefels. Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Kali 715.

Kupfer und Kadmium: A. Kupferkadmium 715. — B. Kupferkadmiumchlorid 715.

Kupfer und Zinn: A. Kupferzinn 715 bis 720. — B. Zinns. Kupferoxydul 720. — C. Zinns. Kupferoxyd (Ergänz. S. 1386) 720. — D. Zinns. Kupferzinnoxydul 720. — E. Kupferzinnantimon 720 bis 721. — F. Kupferzinnwismuth 721. — G. Kupfer-Zinn-Wismuth-Antimon 721. — H. Kupferzinnzink 721. — I. Kupfer-Zinn-Zink-Antimon 721. — K. Kupfer-Zinn-Zink-Wismuth 722.

Kupfer und Thallium: A. Kupferthallium 722. — B. Schwefels. Kupferoxyd-Thalliumoxydul 722. — C. Selenkupferthallium 722. — D. Dreifach-Chlorthalliumkupfer 722. — E. Dreifach-Jodthallium-Kupferjodid-Ammoniak 722.

Kupfer und Blei: A. Kupferblei 723. — B. Kupferoxydul-Bleioxyd 723. — C. Kupferoxyd-Bleioxyd 723. — D. Schwefelkupferblei 723. — E. Unterschwefligs. Kupferbleioxyd? 723. — F. Schwefels. Kupferbleioxyd 724. — G. Schwefels. Bleioxyd mit kohlens. Kupferbleioxyd 724. — H. Selenkupferblei 724. — I. Chlorkupferblei mit Kupferbleioxyd? 724. — K. Vanadins. Kupferbleioxyd 724. — L. Chroms. Kupfer-

bleioxyd 724. — M. Arsens. Kupferbleioxyd 724. — N. Antimonkupferblei 724. — O. Dreifach-Schwefelantimon-Kupfersulfür-Schwefelblei 725. — P. Schwefelwismuth-Kupfersulfür-Schwefelblei 725. a. Aikinit. — b. Chiviatit. — Q. Kupferbleizink 725. — R. Kupferbleizinn 725 bis 726. — S. Kupfer-Blei-Zinn-Antimon 726. — T. Kupfer-Blei-Zinn-Zink 727 bis 728.

Kupfer und Eisen: A. Kupfereisen 728. — B. Kohlenstoffkupfereisen 728. — C. Schwefelkupfereisen 728 bis 729. a. Bornit. — b. Chalcopyrit. — c. Barnhardtit. — d. Cubanit. — e. Chalcopyrrhotin. — D. Schwefels. Kupferoxyd-Eisenoxydul 729 bis 730. — E. Schwefel- und selens. Eisenoxydul-Kupferoxyd 730. — F. Schwefels. Kupferoxyd-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd 730. — G. Schwefelkupfereisen-Kalium 730. — H. Schwefels. Kupferoxyd-Eisenoxydulkali 731. — I. Schwefelkupfereisen-Natrium 731. I*. Schwefligs. Kupferoxydul-Eisenoxyduloxyd-Natron (Ergänzung 1386). — K. Eisenkupfersulfid mit Eisenoxyd-Thonerde-Magnesia 731. — L. Arsens. Eisenkupferoxyd 731. — M. Fünffach-Schwefelarsen-Eisenkupfersulfür 731. — N. Dreifach-Schwefelarsen-Eisenkupfersulfür 732. — O. Dreifach-Schwefelantimon-Eisenkupfersulfür 732. — P. Kupfereisenzink 732. — Q. Gemischter Vitriol von Kupfer, Eisen, Zink, Mangan, Magnesium 733. — R. Kupfereisenzinn 733. — S. Zweifach-Schwefelzinn-Eisenzinkkupfersulfür 733. — T. Kupfer- Eisen- Zinn-Antimon 733. — U. Kupfer-Eisen- Zinn- Zink-Blei 733.

Kupfer und Kobalt (Ergänz. S. 1386): A. Schwefelkobaltkupfer 733. — B. Schwefels. Kobaltoxydul-Kupferoxyd 733. — C. Schwefels. Kobaltoxydul-Kupferoxyd mit schwefels. Ammoniumoxyd und schwefels. Kali 734. — D. Schwefels. Kupferzinkoxyd-Kobaltoxydul- Magnesia-Kali 734. — E. Arsen- Kupfer- Kobalt-Eisen 734.

Kupfer und Nickel: A. Nickelkupfer 734 bis 735. — B. Schwefels. Kupferoxyd-Nickeloxydul 735. — C. Schwefel- und selens. Kupferoxyd-Nickeloxydul 735. — D. Selens. Kupferoxyd-Nickeloxydul 735. — E. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Ammoniumoxyd und schwefels. Kali 735. — F. Kupfer-Nickel-Magnesium 735. — G. Arsens. Kupferoxyd mit schwefels. Nickeloxydul 735. — H. Kupfer-Nickel-Antimon 736. — I. Antimonoxyd- Kupferoxyd- Nickeloxydul 736. — K. Schwefelwismuthnickelkupfer 736. — L. Kupfernickelzink 736 bis 737. — M. Kupfer- Nickel-Zink-Chrom 737. — N. Kupfer- Nickel-Zinn 737. — O. Kupfer- Nickel- Zink- Zinn 737. — P. Kupfer- Nickel- Zink- Blei 737. — Q. Kupfer- Nickel- Zink- Eisen 737.

Kapitel XLII. QUECKSILBER.

Literatur 738. — Geschichte, Vorkommen, Darstellung 738 bis 739. — Reinigung von fremden Metallen 739 bis 740. — Eigenschaften (Ergänz. S. 1386) 741 bis 742. — Atomgewicht 742.

Quecksilber und Sauerstoff: A. Quecksilberoxydul 742. — Quecksilberoxydulsalze 743 bis 745. — B. Quecksilberoxyd 745. — Quecksilberoxydsalze 748 bis 751.

Quecksilber und Wasserstoff: Wasserstoffquecksilber 751.

Quecksilber und Kohlenstoff: A. Kohlens. Quecksilberoxydul 751. — B. Kohlens. Quecksilberoxyd 752 bis 753. a. Mit 4HgO. — b. Mit 3HgO.

Quecksilber und Phosphor: A. Phosphorquecksilber 753. — B. Phosphorigs. Quecksilberoxyd 753. — C. Orthophosphors. Quecksilberoxydul 753. — D. Pyrophosphors. Quecksilberoxydul 753. — E. Hexametaphosphors. Quecksilberoxydul 754. — F. Orthophosphors. Quecksilberoxyduloxyd 754. — G. Orthophosphors. Quecksilberoxyd 754. — H. Pyrophosphors. Quecksilberoxyd 755. — I. Metaphosphors. Quecksilberoxyd 756. a. Trimetaphosphorsaures. — b. Hexametaphosphorsaures.

Quecksilber und Schwefel: A. Schwefelquecksilber 756 bis 760. a. Krystallisches. — b. Amorphes (Ergänz. S. 1386). — B. Schwefligs. Quecksilberoxydul 760. — C. Schwefligs. Quecksilberoxyd 760 bis 761. a. Basisch. — b. Neutral. — c. Saures? — D. Unterschwefels. Quecksilberoxydul 761. — E. Unterschwefels. Quecksilberoxyd? 762. — F. Schwefels. Quecksilberoxydul 762 bis 763. — G. Schwefels. Quecksilberoxyduloxyd 763. — H. Schwefels. Quecksilberoxyd 763 bis 765. a. Basisch. α. Mit HgO. β. Mit 4HgO. — b. Neutral. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — c. Saures? — I. — Schwefels. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber 765. — K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelquecksilber 765. — L. Schwefelphosphorquecksilber 766. a. und b. Mit

P^2S. — c. Mit P^2S^3. — d. Mit P^2S^5. — M. Schwefels. Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber 766.

Quecksilber und Selen: A. Selenquecksilber 766. — B. Selenquecksilber- Quecksilberoxyd 767. — C. Selenigs. Quecksilberoxydul 767. a. Neutral. — b. Saures. — D. Selenigs. Quecksilberoxyd 768. a. Basisch. — b. Neutral. — c. Saures. — E. Selens. Quecksilberoxydul 768. — F. Selens. Quecksilberoxyd 768 bis 769. a. Basisch. — b. Neutral. — G. Selenschwefelquecksilber 769.

Quecksilber und Jod: A. Quecksilberjodür (Ergänz. S. 1386) 769. — B. Quecksilberjodürjodid 770. — C. Quecksilberjodid 771 bis 774. a. Rothes (Ergänz. S. 1387). — b. Gelbes. — D. Quecksilberhyperjodid 774. — E. Quecksilberoxyjodid 775. — F. Jods. Quecksilberoxydul 775. — G. Jods. Quecksilberoxyd 775. — H. Ueberjods. Quecksilberoxydul 776. — I. Ueberjods. Quecksilberoxyd 776 bis 777. — K. Wasserstoffquecksilberjodid 777. — L. Quecksilbersulfojodid 777. a. Mit 1HgS. — b. Mit 2HgS. — M. Schwefels. Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid 777 bis 778.

Quecksilber und Brom: A. Quecksilberbromür 778. — B. Quecksilberbromid (Ergänz. S. 1387) 778. — C. Quecksilberoxybromid 779. a. Gelb. — b. Braun. — D. Broms. Quecksilberoxydul 779. a. Basisch. — b. Neutral. — E. Broms. Quecksilberoxyd 780 bis 781. a. Basisch. — b. Neutral. — F. Wasserstoffquecksilberbromid 781. — G. Quecksilberbromid-Phosphorquecksilber 781. — H. Quecksilbersulfobromid 781. a. Gelblichweiß. — b. Roth. — I. Quecksilberjodidbromid (Ergänz. S. 1387).

Quecksilber und Chlor: A. Quecksilberchlorür (Ergänz. S. 1387) 781 bis 786. — B. Quecksilberchlorid (Ergänz. S. 1387) 786 bis 791. — C. Quecksilberoxychlorid 791 bis 796. a. Mit 6HgO. α. Braun. — β. Gelb. — b. Mit 5HgO. — c. Mit 4HgO. α. Schwarz. — β. Braun. — γ. Bräunlichgolden. — d. Mit 3HgO. α. Ziegelroth, amorph. — β. Citrongelb, amorph. — γ. Krystallisch. — e. Mit 2HgO. α. Schwarz. — β. Ziegelroth. — γ. Roth, purpur oder violet. — f. Mit $^7/_4$ HgO. — g. Mit $^1/_2$ HgO. — D. Chlors. Quecksilberoxydul 796. — E. Chlors. Quecksilberoxyd 796. — F. Ueberchlors. Quecksilberoxydul 797. — G. Ueberchlors. Quecksilberoxyd 797. — H. Wasserstoffquecksilberchlorid 797. — I. Chlorphosphorquecksilber 797 bis 798. — a. $2(PHg^2Cl,HgCl^2),3H^2O$. — b. Quecksilberchlorid mit Phosphorchlorid. — K. Chlorschwefelquecksilber 798 bis 800. a. Quecksilbersulfochlorid. — b. Hg^2SCl^4. — L. Quecksilberchlorür mit Schwefelsäureanhydrid 800. — M. Quecksilberchlorid mit schwefels. Quecksilberoxyd 800. — N. Quecksilberselenochlorid 800. — O. Quecksilberjodidchlorid 800.

Quecksilber und Fluor: A. Quecksilberfluorür 801. — B. Quecksilberfluorid 802. — C. Quecksilberoxyfluorid 802. — D. Quecksilbersulfofluorid 803.

Quecksilber und Stickstoff: A. Stickstoffquecksilber 803 bis 805. — B. Salpetrigs. Quecksilberoxydul? 805. — C. Salpetrigs. Quecksilberoxyd 805. — D. Salpeters. Quecksilberoxydul 806 bis 810. a. Basisch. α. Mit $2Hg^2O$. — β. Mit $^5/_3Hg^2O$. — γ. Mit $^4/_3Hg^2O$. — b. Neutral. — E. Salpeters. Quecksilberoxyduloxyd 810. — F. Salpeters. Quecksilberoxyd 810 bis 813. a. Basisch. α. Mit 3HgO. — β. Mit 2HgO. — b. Neutral. — c. Lösung. — G. Quecksilberammonium 813. — H. Ammoniumamalgam 813 bis 815. a. Festes. — b. Flüssiges? — I. Quecksilberammoniumoxyd 815 bis 818. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. α. Mit $1H^2O$. β. Mit $2H^2O$. γ. Mit $3H^2O$. δ. Mit $5H^2O$. — Oxydimercuriammoniumsalze. — K. Kohlens. Oxydimercuriammoniumoxyd 818 bis 819. a. Mit $^1/_2H^2O$. — b. Mit $1H^2O$. — L. Salpeters. Quecksilberoxydul mit Phosphorquecksilber 819. — M. Salpeters. Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber 819. — N. Phosphor- und salpeters. Quecksilberoxydul 819. — O. Phosphors. Quecksilber- und Oxydimercuriammoniumoxyd 820. — P. Pyrophosphotriamins. Quecksilberoxyd 820. — Q. Salpeters. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber 821. — R. Unterschwefligs. Ammonium-Quecksilberoxyd 822. — S. Schwefligs. Ammonium-Quecksilberoxyd 822. — T. Schwefligs. Quecksilber-Oxydimercuriammoniumoxyd 823. — U. Schwefels. Oxydimercuroammoniumoxyd? 823. — V. Schwefels. Oxydimercuriammoniumoxyd 824. — W. Schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak 825. a. u. b. Basisch. — c. Neutral. α. Wasserfrei. β. Gewässert. — X. Schwefels. Oxydimercuriammoniumoxyd mit schwefels. Mercuriammoniumoxyd 826. — Y. Schwefels. Oxytrimercuri- und Oxydimercuriammoniumoxyd 827. — Z. Schwefels. Ammonium-Quecksilberoxyd 827. — AA. Salpeters. Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid 828. a. Mit $2HgJ^2$. — b. Mit $^3/_2HgJ^2$. — c. Mit $1HgJ^2$. — BB. Quecksilberjodür-Ammoniak 828.

— CC. Tetramercuriammoniumjodid 829. — DD. Oxydimercuriammoniumjodid 829. — EE. Quecksilberjodid-Ammoniak 830 bis 832. a. Mit $1NH^3$. — b. Mit $2NH^3$. — FF. Jods. Ammonium-Oxydimercuriammoniumoxyd 832. — GG. Ammonium-Quecksilberjodid 832. — HH. Mercuriammoniumbromid 832. — II. Quecksilberbromid-Ammoniak 832. — KK. Broms. Quecksilberoxydul-Ammoniak? 833. — LL. Broms. Oxydimercuriammoniumoxyd 833. — MM. Ammonium-Quecksilberbromid 833. — NN. Mercuroammoniumchlorid 833. — OO. Quecksilberchlorürammoniak 834. — PP. Dimercuriammoniumchlorid 834. — QQ. Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid 834. — RR. Mercuriammoniumchlorid oder unschmelzbarer Präcipitat 835. — SS. Mercuriammonium-Quecksilberchlorid 837. — TT. Mercuriammoniumchlorid mit Oxydimercuriammoniumchlorid 837. — UU. Oxydimercuriammoniumchlorid 837. — VV. Oxydimercuri- mit Oxytrimercuriammoniumchlorid 838. — WW. Oxytrimercuriammoniumchlorid 838. — XX. Quecksilberchlorid-Ammoniak 839 bis 841. a. Mit $2NH^3$. α. Schmelzbarer Präcipitat. β. Dimercuriammoniumchlorid mit Salmiak? — b. Mit $1NH^3$. — YY. Quecksilberchlorid-Salmiak 841 bis 842. a. Mit überschüssigem Salmiak. — b. Mit $2NH^4Cl$. — c. Mit $1NH^4Cl$. — d. Mit $^2/_3NH^4Cl$. — e. Mit $^2/_9NH^3$. — ZZ. Quecksilberchlorid mit schwefligs. Ammoniumoxyd 842. — AAA. Quecksilberchlorid mit schwefels. Quecksilberoxyd und Salmiak 843. — BBB. Quecksilberfluorür-Ammoniak 843. — CCC. Wasserstoff-Oxydimercuriammoniumfluorid 843. — DDD. Salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak? 844 bis 845. — EEE. Salpeters. Ammonium-Quecksilberoxydul 845. — FFF. Salpeters. Oxymercuriammoniumsalze und Doppelsalze 846 bis 848. — GGG. Salpeters. Ammonium-Oxydimercuriammoniumoxyd 848. — HHH. Quecksilberchlorid mit salpeters. Ammoniumoxyd 848.

Quecksilber und Kalium: A. Kaliumamalgam 849. — B. Quecksilberoxydkali 849. — C. Kaliumquecksilbersulfid 850 bis 851. a. Mit $2HgS$. — b. Mit $1HgS$. — D. Unterschwefligs. Quecksilberoxydkali 851. — E. Schwefligs. Quecksilberoxydkali 852. — F. Schwefels. Quecksilberoxydkali 853. — G. Kaliumquecksilberjodid 853 bis 854. a. Mit $^2/_3KJ$? — b. Mit 1KJ. — c. Mit 2KJ. — H. Ueberjods. Quecksilberoxydkali 854. — I. Kaliumquecksilberbromid 855. a. Mit 1KBr. — b. Mit 2KBr. — K. Kaliumquecksilberchlorid 855 bis 856. a. Mit $^1/_2KCl$. — b. Mit 1KCl. — c. Mit 2KCl. — L. Salpetrigs. Quecksilberoxydkali 856 bis 857.

Quecksilber und Natrium: A. Natriumamalgam 857 bis 858. — B. Quecksilberoxydnatron 858. — C. Unterschwefligs. Quecksilberoxydnatron 858. — D. Schwefligs. Quecksilberoxydnatron 858. — a. Mit $^1/_2$ At. Natronsalz. — b. Mit 1 At. Natronsalz. — E. Natriumquecksilberjodid 858. — F. Natriumquecksilberbromid 858. — G. Natriumquecksilberchlorid 858. — a. Mit 1NaCl. — b. Mit 2NaCl. — H. Kaliumnatrium-Amalgam 860.

Quecksilber und Lithium: A. Lithiumamalgam 860. — B. Lithiumquecksilberchlorid 860.

Quecksilber und Barium: A. Bariumamalgam 860. — B. Bariumquecksilbersulfid 860. — C. Unterschwefligs. Quecksilberoxyd-Baryt 861. — D. Bariumquecksilberjodid 861. — E. Bariumquecksilberbromid 861. — F. Bariumquecksilberchlorid 861. — G. Salpeters. Quecksilberoxydul-Baryt 861.

Quecksilber und Strontium: A. Strontiumamalgam 862. — B. Unterschwefligs. Quecksilberoxyd-Strontian 862. — C. Strontiumquecksilberjodid 862. — D. Strontiumquecksilberbromid 862. a. Mit $1SrBr^2$. — b. Mit $^1/_2SrBr^2$. — E. Strontiumquecksilberchlorid 862. — F. Salpeters. Quecksilberoxydul-Strontian 862.

Quecksilber und Calcium: A. Calciumamalgam 862. — B. Quecksilberoxydkalk 862. — C. Unterschwefligs. Quecksilberoxydkalk 862. — D. Calciumquecksilberjodid 862. — E. Calciumquecksilberbromid 863. — F. Calciumquecksilberchlorid 863. a. Mit $5HgCl^2$. — b. Mit $2HgCl^2$.

Quecksilber und Magnesium: A. Magnesiumamalgam 864. — B. Magnesiumquecksilberjodid 864. — C. Magnesiumquecksilberbromid 864. — D. Magnesiumquecksilberchlorid 864. Mit $3HgCl^2$. — b. Mit $1HgCl^2$.

Quecksilber und Cerium: Ceriumquecksilberchlorid 864.

Quecksilber und Lanthan: Lanthanquecksilberbromid 864.

Quecksilber und Didym: Didymquecksilberchlorid 865.

Quecksilber und Beryllium: Berylliumquecksilberchlorid 865.

Quecksilber und Aluminium: Aluminiumamalgam 865.

Quecksilber und Zirkonium: Zirkoniumamalgam 865.
Quecksilber und Silicium: (Ergänz. S. 1387). A. Kiesels. Quecksilberoxydul 865. — B. Fluorsilicium-Quecksilberfluorür 865. — C. Fluorsilicium-Quecksilberfluorid 866. — D. Fluorsilicium-Quecksilberoxyfluorid 866.
Quecksilber und Tantal: Tantals. Quecksilberoxydul 866.
Quecksilber und Niob: 867.
Quecksilber und Wolfram: A. Wolframs. Quecksilberoxydul 867. — B. Metawolframs. Quecksilberoxydul 867. — C. Wolframs. Quecksilberoxyd 867 bis 868. a. Mit $^3/_2$ HgO. — b. Mit $^2/_3$ HgO. — D. Dreifach-Schwefelwolfram-Quecksilbersulfür? 868. — E. Dreifach-Schwefelwolfram-Quecksilbersulfid 868. — F. Wolframs. Quecksilberoxyd-Ammoniak 868. — G. Kieselwolframs. Quecksilberoxydul (Ergänz.) 1387.
Quecksilber und Molybdän: A. Molybdäns. Quecksilberoxydul 868. — B. u. C. Dreifach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfür und -Sulfid 869. — D. u. E. Vierfach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfür und -Sulfid 869. — F. Quecksilberoxyd und molybdäns. Ammoniumoxyd 869.
Quecksilber und Vanadin: A. Vanadinigs. Quecksilberoxyd 869. — B. Vanadins. Quecksilberoxydul 869. a. Einfach. — b. Zweifach. — C. Vanadins. Quecksilberoxyd 869 bis 870. a. Einfach. — b. Zweifach.
Quecksilber und Chrom: A. Chromamalgam 870. — B. Chroms. Quecksilberoxydul 870. a. Basisch. — b. Neutral. — C. Chroms. Quecksilberoxyd 870 bis 872. a. Basisch. α. Mit 4HgO. β. Mit $^7/_2$ HgO. γ. Mit 3HgO. δ. Mit 2HgO. — b. Neutral. — D. Chroms. Quecksilberoxyd mit Quecksilbersulfid 872. — E. Chroms. Oxydimercuriammoniumoxyd 872. — F. Chroms. Oxydimercuriammoniumoxyd mit chroms. Quecksilberoxyd 872. — G. Quecksilberchlorid mit dichroms. Ammoniumoxyd 873 bis 874. a. Mit 1 At. Dichromat. — b. Mit 3 At. Dichromat. — H. Quecksilberchlorid mit Chromchlorid-Ammoniak 874. — I. Chroms. Kali mit Quecksilberchlorid 874. — K. Dichroms. Kali mit Quecksilberchlorid 874.
Quecksilber und Mangan: A. Manganamalgam 874. — B. Manganquecksilberbromid 875. — C. Manganquecksilberchlorid 875.
Quecksilber und Arsen: A. Arsenamalgam 875. — B. Arsenigs. Quecksilberoxydul 875. — C. Arsenigs. Quecksilberoxyd 875. — D. Arsens. Quecksilberoxydul 875 bis 876. a. $^2/_3$ Gesättigt. — b. $Hg^2.O^2.(AsO^2)^2$. — E. Arsens. Quecksilberoxyd 876. — F. u. G. Dreifach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfür und -Sulfid 876. — H. u. I. Fünffach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfür und -Sulfid 877. — K. Chlorarsenquecksilber 877. a. $AsHg^3Cl^3$. — b. $AsHg^2Cl^2$? — c. AsHgCl. — L. Salpeter- und arsens. Quecksilberoxydul 878.
Quecksilber und Antimon: A. Antimonamalgam 878. — B. Antimons. Quecksilberoxydul 878. — C. Antimons. Quecksilberoxyd 878. — D. u. E. Fünffach-Schwefelantimon-Quecksilbersulfür und -Sulfid 879.
Quecksilber und Tellur: A. Telluramalgam 879. — B. Tellurigs. Quecksilberoxydul 879. — C. Tellurigs. Quecksilberoxyd 879. — D. Tellurs. Quecksilberoxydul 879. — E. Tellurs. Quecksilberoxyd 879. — F. u. G. Zweifach-Schwefeltellur-Quecksilbersulfür und -Sulfid 879. — H. Tellur- und salpeters. Quecksilberoxydul (Ergänz.) 1387.
Quecksilber und Wismuth: Wismuthamalgam 880.
Quecksilber und Zink: A. Zinkamalgam 880. — B. Selenquecksilberzink 881. — C. Zinkquecksilberjodid 881. — D. Zinkquecksilberbromid 881. — E. Zinkquecksilberchlorid 881.
Quecksilber und Kadmium: A. Kadmiumamalgam 881. — B. Kadmiumquecksilberjodid 882.
Quecksilber und Zinn: A. Zinnamalgam 882. — B. Zinns. Quecksilberoxydul 883. — C. Zinns. Quecksilberoxyd 883. — D. Zinnquecksilberchlorür 883. — E. Wismuthzinnamalgam 884. — F. Zinnzinkamalgam 884. — G. Zinnkadmiumamalgam 884.
Quecksilber und Thallium: A. Thalliumamalgam 884. — B. Thalliumchlorür-Quecksilberchlorid 884.
Quecksilber und Blei: A. Bleiamalgam 885 bis 886. — B. Selenquecksilberblei 886. — C. Salpeters. Quecksilberbleioxyd 886. — D. Antimonbleiamalgam 886. — E. Wismuthbleiamalgam 886. — F. Bleizinnamalgam 887. — G. Wismuth-Bleizinn-Amalgam 887.

Quecksilber und Eisen: A. Eisenamalgam 887 bis 888. — B. Eisenjodür-Quecksilberjodid 888. — C. Eisenbromür-Quecksilberbromid 888. — D. Eisenchlorür-Quecksilberchlorid 888.

Quecksilber und Kobalt: A. Kobaltamalgam 888. — B. Kobaltchlorür-Quecksilberchlorid 889. — C. Kobaltchlorid-Ammoniak mit Quecksilberchlorid 889 bis 891. a. Purpureosalz. — b. Luteosalz. — D. Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid 891 bis 892. a. Roseosalz. — b. Luteosalz. — E. Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid 892. — F. Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid 892.

Quecksilber und Nickel: A. Nickelamalgam 892. — B. Nickelquecksilberchlorid 893.

Quecksilber und Kupfer: A. Kupferamalgam 893 bis 894. — B. Unterschwefligs. Quecksilberkupferoxydul 894. — C. Kupferjodür-Quecksilberjodid 894. — D. Kupferquecksilberchlorid 895. — E. Kupferjodid-Ammoniak mit Quecksilberjodid 895 bis 896. — F. Kalium-Kupferquecksilberchlorid 896.

Kapitel XLIII. Silber.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 897. — Gewinnung 897 bis 900. — Reindarstellung 900 bis 903. — Eigenschaften 903 bis 906. — Atomgewicht 906.

Silber und Sauerstoff: A. Silberoxydul 906 bis 907. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Silberoxyd 907. — Silberoxydsalze (Ergänzung S. 1387) 909 bis 914. — C. Silberhyperoxyd 914.

Silber und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffsilber 915 bis 916. a. Ag^4C. — b. Ag^2C. — c. Ag^2C^2. — B. Kohlens. Silberoxyd 916 bis 917. a. Basisch. — b. Neutrales.

Silber und Bor: Bors. Silberoxyd 917.

Silber und Phosphor: A. Phosphorsilber 917 bis 918. — B. Orthophosphors. Silberoxyd 918 bis 919. a. Gesättigt. — b. $^2/_3$-gesättigt. — C. Pyrophosphors. Silberoxyd 919 bis 920. a. Gesättigt. — b. Halbgesättigt. — D. Halbgesättigt-pyrophosphors. Silberoxyd mit Metaphosphorsäure? 920. — E. Pyrometaphosphors. Silberoxyd 920 bis 921. a. Tetraphosphors. — b. Dekaphosphors. — F. Metaphosphors. Silberoxyd 921 bis 922. a. Hexametaphosphors. — b. Trimetaphosphors. — c. Dimetaphosphors. — d. Saures.

Silber und Schwefel: A. Schwefelsilber 922 bis 924. — B. Unterschwefligs. Silberoxyd 924. — C. Schwefligs. Silberoxyd 925. — D. Unterschwefels. Silberoxyd 925. — E. Schwefels. Silberoxyd 925 bis 927. a. Gesättigt. — b. $^1/_2$-gesättigt. — c. $^2/_3$-gesättigt. — d. $^1/_4$-gesättigt. — F. Schwefelkohlenstoff-Schwefelsilber 927. — G. Schwefelphosphorsilber 927 bis 928. a. u. b. Einfach-Schwefelphosphorsilber. — c. Dreifach- und d. Fünffach-Schwefelphosphorsilber.

Silber und Selen: A. Selensilber 928. — B. Zweifach-Selensilber 928. — C. Selenigs. Silberoxyd 929. — D. Selens. Silberoxyd 929.

Silber und Jod: A. Jodsilber 929 bis 932. — B. Jods. Silberoxyd 932 bis 933. — C. Ueberjods. Silberoxyd 933 bis 936. a. Mit $5Ag^2O$. — b. Mit $4Ag^2O$. — c. Mit $3Ag^2O$? — d. Mit $^5/_2 Ag^2O$. — e. Mit $2 Ag^2O$. — f. Mit Ag^2O.

Silber und Brom: A. Bromsilber 936. — B. Unterbromigs. Silberoxyd 937. — C. Broms. Silberoxyd 937. — D. Ueberbroms. Silberoxyd 939. — E. Bromsilberwasserstoff 939.

Silber und Chlor: A. Silbersubchlorür? 939. — B. Chlorsilber 941 bis 945. — C. Unterchlorigs. Silberoxyd 945. — D. Chlorigs. Silberoxyd 946. — E. Chlors. Silberoxyd 946 bis 947. — F. Ueberchlors. Silberoxyd 947. — G. Chlorbromsilber 947.

Silber und Fluor: A. Fluorsilber 948 bis 950. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Fluorsilberwasserstoff 950. — C. Silberoxyfluorid 950.

Silber und Stickstoff: A. Untersalpetrigs. Silberoxyd 951. — B. Salpetrigs. Silberoxyd 951 bis 952. — C. Salpeters. Silberoxyd 952 bis 955. — D. Salpeters. Silberhyperoxyd 955. — E. Silberammonium 955. — F. Silberoxyd-Ammoniak 955 bis 956. — G. Phosphamins. Silberoxyd 956. — H. Pyrophosphamins. Silberoxyd 956. — I. Pyrophosphodiamins. Silberoxyd 956. — K. Pyrophosphotriamins. Silberoxyd 956.

— L. Tetraphosphortetramins. Silberoxyd 957. — M. Pyrophosphornitryls. Silberoxyd 957. — N. Tetraphosphorpentazots. Silberoxyd 957. — O. Tetraphosphortetrimids. Silberoxyd 957. — P. Unterschwefligs. Silber-Ammoniumoxyd 957. — Q. Schwefligs. Silber-Ammoniumoxyd 958. a. u. b. Neutrales. — c. Saures. — R. Unterschwefels. Silberoxyd-Ammoniak 958. — S. Schwefels. Silberoxyd-Ammoniak 959. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — T. Selens. Silberoxyd-Ammoniak 959. — U. Jodsilber mit salpeters. Silberoxyd 959 bis 961. a. Mit 1 AgJ. — b. Mit 1/2 AgJ. — V. Jodsilber-Ammoniak 961. — W. Bromsilber mit salpeters. Silberoxyd 961. — X. Bromsilber-Ammoniak 961. — Y. Broms. Silberoxyd-Ammoniak 962. — Z. Chlorsilber mit salpeters. Silberoxyd 962. — AA. Chlorsilber-Ammoniak 962. — BB. Chlorsilber-Salmiak 963. — CC. Chlors. Silberoxyd-Ammoniak 963. — DD. Ueberchlors. Silberoxyd-Ammoniak 963. — EE. Salpetrigs. Silberoxyd-Ammoniak 963. — FF. Salpeters. Silberoxyd-Ammoniak 964. a. Mit $4NH^3$. — b. Mit $6NH^3$.

Silber und Kalium: A. Silberkalium 964. — B. Silberoxydkali 964. — C. Kohlens. Silberoxydkali 965. — D. Schwefelsilberkalium 965. — E. Unterschwefligs. Silberoxydkali 965. — F. Schwefligs. Silberoxydkali 965. — G. Schwefels. Silberoxydkali 965. — H. Jodsilberkalium 965. a. Mit 1KJ. — b. Mit 2KJ. — I. Chlorsilberkalium 965. — K. Chlors. Silberoxydkali 965. — L. Salpetrigs. Silberoxydkali 966. — M. Salpeters. Silberoxydkali 966.

Silber und Natrium: A. Unterschwefligs. Silberoxydnatron 966 bis 967. a. Mit 1 At. Natronsalz. — b. Mit 2 At. Natronsalz. — B. Schwefligs. Silberoxydnatron 967. — C. Unterschwefels. Silberoxydnatron 968. — D. Chlorsilbernatrium 968. — E. Schwefligs. Natron mit Chlorsilber 968. — F. Salpetrigs. Silberoxydnatron 968. — G. Salpeters. Silberoxydnatron 968.

Silber und Barium: A. Silberbarium 969. — B. Chlorsilberbarium 969. — C. Salpetrigs. Silberoxydbaryt 969.

Silber und Strontium: Unterschwefligs. Silberoxyd-Strontian 969.

Silber und Calcium: A. Unterschwefligs. Silberoxydkalk 969. — B. Chlorsilbercalcium 969.

Silber und Aluminium: A. Silberaluminium 970. — B. Schwefels. Thonerde-Silberoxyd 970.

Silber und Silicium: A. Siliciumsilber 970. — B. Kohlenstoffsiliciumsilber 970. — C. Fluorsiliciumsilber 970 bis 971.

Silber und Titan: Fluortitansilber 971.

Silber und Tantal: Tantals. Silberoxyd 971.

Silber und Wolfram: A. Wolframsilber 971. — B. Wolframs. Silberoxydul 971. — C. Wolframs. Silberoxyd 972. a. Neutrales. — b. Saures. — D. Metawolframs. Silberoxyd 972. — E. Dreifach-Schwefelwolframsilber 972. — E*. Fluoroxywolfram-Fluorsilber 1387 (Ergänzung). — F. Wolframs. Silberoxyd-Ammoniak 972. — G. Metawolframs. Silberoxyd-Baryt 972. — H. Kieseldeciwolframs. Silberoxyd 972. — I. Kieselwolframs. Silberoxyd 973.

Silber und Molybdän: A. Molybdänsilber 973. — B. Molybdäns. Silberoxydul 973. — C. Molybdäns. Silberoxyd 974. a. Neutrales. — b. Saures. — D. Phosphormolybdäns. Silberoxyd 974. — E u. F. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdänsilber 974. — G. Molybdäns. Silberoxyd-Ammoniak 974.

Silber und Vanadin: Vanadins. Silberoxyd 974 bis 975. a. Orthovanadins. — b. Pyrovanadins. — c. Metavanadins.? — d. Metavanadins. mit Anhydrid?

Silber und Chrom: A. Chroms. Silberoxydul 975. — B. Chroms. Silberoxyd 975 bis 976. — C. Dichroms. Silberoxyd 976. — D. Chroms. Silberoxyd-Ammoniak 977.

Silber und Uran: Uransilberoxyd 977.

Silber und Mangan: A. Manganoxyd-Silberoxydul 977. — B. Manganoxyd-Silberoxyduloxyd 978. — C. Uebermangans. Silberoxyd 978.

Silber und Arsen: A. Arsensilber 978. — B. Arsenigs. Silberoxyd 979 bis 980. a. Mit 3 Ag^2O. — b. Mit 2 Ag^2O. — c. Mit 3/2 Ag^2O. — C. Arsens. Silberoxyd 980 bis 981. a. Gesättigt. — b. Saure Salze. — D. Dreifach-Schwefelarsensilber 981 bis 982. a. Mit 12 Ag^2S. — b. Mit 3 Ag^2S. — c. Mit 2 Ag^2S. — d. Mit 1 Ag^2S. — E. Drei- und Fünffach-Schwefelarsensilber 982. — F. Fünffach-Schwefelarsensilber 982. — G. Arsens. und schwefels. Silberoxyd 983. — H. Arsens. und salpeters. Silberoxyd 983. — I. Arsens. Silberoxyd-Ammoniak 983. — K. Arsensiliciumsilber 983.

Silber und Antimon: A. Antimonsilber 983 bis 984. a. Ag^6Sb. — b. Ag^2Sb. — B. Antimons. Silberoxyd 984. — C. Dreifach-Schwefelantimonsilber 984 bis 986. a. Mit 5 Ag^2S. — b. Mit 3 Ag^2S. — c. Mit 1 Ag^2S. — d. Pyrostilpnit. — e. Bolivianit. — D. Fünffach-Schwefelantimonsilber 985. — E. Silber-Antimon-Kalium 985.

Silber und Tellur. A. Tellursilber 985. — B. Tellurigs. Silberoxyd 986. a. Neutrales. — b. Saures. — C. Tellurs. Silberoxyd 986. a. Mit 3 Ag^2O. — b. Mit $^3/_2$ Ag^2O. — c. Mit 1 Ag^2O. — d. Zweifach. — e. Vierfach. — D. Zweifach-Schwefeltellursilber 986. — E. Chlortellursilber 986.

Silber und Wismuth: A. Wismuthsilber 987. — B. Tellurwismuthsilber 987.

Silber und Zink: A. Silberzink 987. — B. Silberzinkoxyd 987.

Silber und Kadmium: Silberkadmium 987.

Silber und Zinn: A. Silberzinn 988. — B. Zinns. Zinnsilberoxydul 988. — C. Zinnfluorid-Fluorsilber 989.

Silber und Thallium: 989.

Silber und Blei: A. Silberblei 990. — B. Silberbleioxyd 990. — C. Schwefelsilberblei 990. — D. Unterschwefligs. Silberbleioxyd 990. — E. Selensilberblei 991. F. Salpeters. Silberbleioxyd 991. — G. Salpetersaures Silberbleioxyd mit Jodsilber 991. — H. Schwefelantimonsilberblei 991. a. Freieslebenit. — b. Brongniardit.

Silber und Eisen: A. Silbereisen 992. — B. Eisenoxydoxydul-Silberoxydul 992. — C. Eisenoxyd-Silberoxydul 993. — D. Kohlenstoffsilbereisen 993. — E. Schwefeleisensilber 993 bis 994. a. Mit FeS^2. — b. Mit Fe^2S^3. — c. Sternbergit. — d. Argentopyrit. — F. Eisenzinkoxyd-Silberoxydul 994.

Silber und Kobalt: A. Kobaltoxyd-Silberoxydul 994. — B. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak-Silberoxyd 994. — C. Schwefligs. Silberoxyd-Kobaltoxyd 995. — D. Schwefligs. Silberoxyd-Kobaltoxyduloxyd 995.

Silber und Nickel: Silbernickel 995.

Silber und Kupfer: A. Silberkupfer 996 bis 997. — B. Schwefelsilberkupfer 998. a. Stromeyerit. — b. Jalpait. — C. Selensilberkupfer 998. — D. Silberkupferarsen 998. — E. Schwefelarsenantimon-Schwefelsilberkupfer 998. — F. Silberkupferzink 998. — G. Silberkupferkadmium 998. — H. Schwefel-Silber-Kupfer-Eisen-Blei-Zink 998. — I. Silberkupfernickel 998. — K. Silber-Kupfer-Nickel-Zink 999.

Silber und Quecksilber: A. Silberamalgam 999 bis 1000. — B. Silberquecksilberjodid 1000. — C. Salpeters. Silberquecksilberoxyd 1000. — D. Salpeters. Quecksilberoxyd mit Jodsilber 1000.

Kapitel XLIV. Gold.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 1001 bis 1002. — Gewinnung, Goldscheidung 1002 bis 1005. — Eigenschaften, Atomgewicht 1005 bis 1006.

Gold und Sauerstoff: A. Goldoxydul 1007 bis 1008. — B. Goldoxyduloxyd 1008. — C. Goldoxyd 1009 bis 1011. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — Goldoxydsalze 1011. — D. Goldhyperoxyd 1012. — E. Goldsäure 1012.

Gold und Phosphor: Phosphorgold 1012.

Gold und Schwefel: A. Goldsulfür 1013. — B. Goldsulfürsulfid 1013. — C. Goldsulfid? 1013. — D. Saures unterschwefligs. Goldoxyd 1013. — E. Schwefels. Goldoxydul? 1013. — F. Schwefels. Goldoxyd 1014. — G. Schwefelkohlenstoff-Schwefelgold 1014.

Gold und Selen: Selengold 1014.

Gold und Jod: A. Goldjodür 1015. — B. Goldjodid 1015. — C. Wasserstoffgoldjodid 1016. — D. Jods. Goldoxyd 1016.

Gold und Brom: Goldbromid 1016.

Gold und Chlor: A. Goldchlorür 1016. — B. Goldchlorürchlorid 1017. — C. Goldchlorid 1017. — D. Wasserstoffgoldchlorid 1018 bis 1023.

Gold und Fluor: 1023.

Gold und Stickstoff: A. Stickstoffgold 1023. — B. Salpeters. Goldoxyd 1023. — C. Goldoxydul-Ammoniak 1023. — D. Goldoxyd-Ammoniak 1023 bis 1025. — E. Schwefligs. Goldoxydul-Ammoniak 1025. — F. Schwefligs. Goldoxydul-Ammoniumoxyd 1026. — G. Ammoniumgoldjodid 1026. — G*. Goldchlorür-Ammoniak 1387 (Er-

gänzung). — H. Ammoniumgoldchlorid 1026 bis 1027. a. Mit $^{5}/_{4}$ H^2O. — b. Mit $^{5}/_{2}$ H^2O. — c. Rothes.

Gold und Kalium: A. Goldkalium 1027. — B. Goldoxydkali 1027. — C. Schwefelgoldkalium 1028. — D. Schwefligs. Goldoxydulkali 1028. — E. Schwefligs. Goldoxydkali 1028. — F. Kaliumgoldjodid 1029. — G. Kaliumgoldbromid 1029. — H. Kaliumgoldchlorür 1030. — I. Kaliumgoldchlorid 1030. a. Mit $^{1}/_{2}$ H^2O. — b. Mit 2 H^2O.

Gold und Natrium: A. Pyrophosphors. Goldoxydnatron 1031. — B. Schwefelgoldnatrium 1031. — C. Unterschwefligs. Goldoxydulnatron 1032. — D. Schwefligs. Goldoxydulnatron 1032 bis 1034. — E. Natriumgoldjodid 1034. — F. Natriumgoldbromid 1034. — G. Chlorgoldnatrium 1034 bis 1035. a. Chlorürchloridsalz? — b. Chloridsalz.

Gold und Lithium: Lithiumgoldchlorid 1035.

Gold und Barium: A. Goldoxyd-Baryt 1035. — B. Unterschwefligs. Goldoxydul-Baryt 1035. — C. Schwefligs. Goldoxydul-Baryt 1035. — D. Bariumgoldjodid 1035. — E. Bariumgoldbromid 1035. — F. Bariumgoldchlorid 1035.

Gold und Strontium: A. Strontiumgoldjodid 1035. — B. Strontiumgoldchlorid 1035.

Gold und Calcium: Calciumgoldchlorid 1036.

Gold und Magnesium: A. Goldmagnesium 1036. — B. Goldoxyd-Magnesia 1036. — C. Magnesiumgoldbromid 1036. — D. Magnesiumgoldchlorid 1036. a. Mit 8 H^2O. — b. Mit 12 H^2O.

Gold und Cerium: Ceriumgoldchlorid 1387 (Ergänzung).

Gold und Aluminium: 1036.

Gold und Silicium: A. Siliciumgold 1037. — B. Durch Gold gefärbter Glasfluß 1037.

Gold und Wolfram: A. Wolframgold 1037. — B. Dreifach-Schwefelwolframgold 1037.

Gold und Molybdän: A. Molybdängold 1037. — B. Molybdäns. Goldoxyd 1037. — C. Dreifach-Schwefelmolybdängold 1037. — D. Vierfach-Schwefelmolybdän-Dreifach-Schwefelgold 1037.

Gold und Mangan: A. Goldmangan 1038. — B. Mangangoldbromid 1038. — C. Mangangoldchlorid 1038. a. Mit 8 H^2O. — b. Mit 12 H^2O?

Gold und Arsen: A. Arsengold 1038. — B. Dreifach-Schwefelarsengold 1038. — C. Fünffach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelgold 1038. — D. Arsensiliciumgold 1038.

Gold und Antimon: A. Goldantimon 1038. — B. Antimons. Goldoxydul? 1039.

Gold und Tellur: A. Tellurgold 1039. — B. Zweifach-Schwefeltellur-Dreifach-Schwefelgold 1039.

Gold und Wismuth: Wismuthgold 1039.

Gold und Zink: A. Goldzink 1039. — B. Zinkgoldbromid 1039. — C. Zinkgoldchlorid 1040. a. Mit $8H^2O$. — b. Mit $12H^2O$.

Gold und Kadmium: Kadmiumgoldchlorid 1040.

Gold und Zinn: A. Goldzinn 1040 bis 1041. — B. Goldpurpur 1041 bis 1046.

Gold und Thallium: Thalliumchlorür-Goldchlorid 1046.

Gold und Blei: A. Goldblei 1046. — B. Tellurschwefelbleigold 1046.

Gold und Eisen: A. Goldeisen 1046. — B. Kohlenstoffgoldeisen 1046. — C. Eisenjodür-Goldjodid 1046.

Gold und Kobalt: A. Goldkobalt 1047. — B. Kobaltchlorür-Goldchlorid 1047. — C. Kobaltchlorid-Ammoniak mit Goldchlorid 1047. — D. Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak und Goldchlorid 1047.

Gold und Nickel: A. Goldnickel 1048. — B. Nickelgoldchlorid 1048. a. Mit 8 H^2O. — b. Mit 12 H^2O.

Gold und Kupfer: A. Goldkupfer 1048. — B. Goldkupferzink 1048.

Gold und Quecksilber: Goldamalgam 1048.

Gold und Silber: A. Goldsilber 1049 bis 1050. — B. Schwefelgoldsilber 1050. — C. Tellurgoldsilber 1050. a. Petzit. — b. Calaverit 1050. — D. Tellurgoldsilberblei 1050. — E. Goldsilberkupfer 1051. — F. Goldsilberkupfer-Kadmium 1051. — G. Goldsilberquecksilber 1051. — H. Goldsilberquecksilberzinn 1051.

Kapitel XLV. Platin.

Literatur, Geschichte 1052 bis 1053. Ergänzung S. 1388. — Vorkommen, Zusammensetzung der Platinerze 1053 bis 1055. — Darstellung 1055 bis 1062. A. Aus den Erzen. a. Auf nassem Wege (Berichtigung S. 1388). b. Auf trocknem Wege. — B. Aus Abfällen. — Reinigung (Ergänzung S. 1388). — Schmiedbarmachung. a. Schweißen. — b. Schmelzen. — Eigenschaften 1062 bis 1067. — Atomgewicht 1067.

Platin und Sauerstoff: A. Platinoxydul 1068 bis 1069. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — Platinoxydulsalze. — B. Platinoxyd 1069 bis 1070. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. α. Mit $2H^2O$. β. Mit $4H^2O$. — Platinoxydsalze 1070 bis 1072.

Platin und Kohle: Kohlenstoffplatin 1072 bis 1073.

Platin und Bor: Borplatin 1073.

Platin und Phosphor: Phosphorplatin 1073.

Platin und Schwefel: A. Platinsulfür 1074. (Ergänzung S. 1388). — B. Platinsulfürsulfid 1074. — C. Platinsulfid 1075 bis 1076. — C*. Schwefligs. Platinoxydul? 1076. — D. Schwefligs. Platinoxyd 1077. — E. Schwefels. Platinoxydul 1077. — F. Schwefels. Platinoxyd 1077. — G. Schwefelplatinwasserstoff 1077. — H. Schwefelkohlenstoff-Platinsulfid 1077.

Platin und Selen: Selenplatin 1078.

Platin und Jod: A. Platinjodür 1078. — B. Platinjodürjodid 1078. — C. Platinjodid 1079. — D. Wasserstoffplatinjodid 1079. Platinjodiddoppelsalze 1080.

Platin und Brom: A. Platinbromür 1080. — B. Wasserstoffplatinbromid 1081.

Platin und Chlor: A. Platinchlorür 1081. — B. Platinchlorid 1082. — C. Platinoxychlorür 1082. — D. Wasserstoffplatinchlorür 1083. — E. Wasserstoffplatinchlorid 1083 bis 1084. — F. Kohlenoxyd-Platinchlorür 1084 bis 1085. a, b und c. Mit 1, 2 und 3 Co. — G. Phosphorchlorür-Platinchlorür 1085 bis 1086. a. Mit $1PCl^3$. — b. Mit $2PCl^3$. — H. Phosphorchlorür-Platinchlorid 1087. — I. Phosphorchlorid-Platinchlorid 1087. — K. Platinchlorürphosphorige Säure 1087. — a. Mit $1H^3PO^3$. — b. Mit $2H^3PO^3$. — L. Platinoxychlorürphosphorigsäure-Anhydrid 1088. — M. Platinchloridjodid 1088. a. $PtCl^2J^2$? — b. $PtClJ^3$.

Platin und Fluor: 1089.

Platin und Stickstoff: A. Saures salpetrigs. Platinoxydul 1089. — B. Salpeters. Platinoxydul 1089. — C. Salpeters. Platinoxyd 1089. — D. Platinoxydulhydrat-Ammoniak 1089 bis 1091. a. *Mit $2NH^3$*. α. Platosammoniumoxydhydrat. β. Platosemidiammoniumoxydhydrat. — b. *Mit $3NH^3$*. — c. *Mit $4NH^3$*. — Salze dieser Basen. — E. Platinoxydulhydrat-Ammoniak mit Platinamidür 1091. — F. Platinoxydhydrat-Ammoniak 1091 bis 1094. a. *Mit $2NH^3$*. α. Platinammoniumoxydhydrat. β. Platinsemidiammoniumoxydhydrat. — b. *Mit $3NH^3$*. — c. *Mit $4NH^3$*. — Salze dieser Basen. — G. Platinoxyduloxydhydrat-Ammoniak 1094. a. Mit $4NH^3$. — b. Mit $8NH^3$. Salze dieser Basen. — H. Platinoxyd-Ammoniak. Knallplatin 1095. — I. Kohlens. Platinoxydul-Ammoniak 1095. Platodiammoniumsalz. a. Normales. b. $^2/_3$-gesättigt. — c. Halbgesättigt. — K. Phosphors. Platinoxydul-Ammoniak 1095. — L. Phosphors. Platinoxydul-Ammoniak mit phosphors. Ammoniumoxyd 1096. — M. Phosphors. Platinoxyduloxyd-Ammoniak 1096. — N. Ammoniumplatinsulfid 1096. — O. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak 1096. a. Platosammoniumsalz. — b. Platodiammoniumsalz. α. Normales. β. Saures. — P. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Platinoxydul? 1097 bis 1098. — Q. Schwefligs. Ammonium-Platinoxydul 1098 bis 1099. a. Mit 1 At. Ammoniumsalz. — b. Mit 3 At. Ammoniumsalz. — R. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Ammoniumoxyd 1099 bis 1100. a. Platosemidiammoniumsalz. — b. Platosammoniumsalz. — S. Schwefels. Platinoxydul-Ammoniak 1100 bis 1102. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — c. Platomonodiammoniumsalz. — d. Platodiammoniumsalz. α. Normal. β. u. γ. Saure Salze. — T. Schwefels. Platinoxydul-Ammoniak mit Platinamidür 1102. — U. Schwefels. Platinoxyd-Ammoniak 1102 bis 1104. a. Platinammoniumsalz. α. Basisch. β. Normales. — b. Platinsemidiammoniumsalz. — c. Platindiammoniumsalz. α. Basisch. β. Normales. — d. Diplatindiammoniumsalz. — V. Schwefels. Ammonium-Platinoxyd? 1105. — W. Platinjodür-Ammoniak 1105. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — c. Platodiammoniumsalz. — X. Platinjodid-Ammoniak 1105 bis

1106. a. Platinammoniumsalz. — b. Platindiammoniumsalz. — Y. Platinjodürjodid-Ammoniak 1106 bis 1107. a. Diplatinammoniumsalz. — b. Jododiplatindiammoniumsalz. — c. u. d. — Z. Platinhyperjodid-Ammoniak 1107. — AA. Platinjodidamidür-Ammoniak 1107. — BB. Ammoniumplatinjodid 1107. — CC. Phosphors. Platinoxydul-oxyd-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak 1108. — DD. Schwefels. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak 1108. — EE. Schwefels. Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak 1108. — FF. Stickoxyd-Platinbromid 1109. — GG. Platinbromür-Ammoniak 1109. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — c. Platodiammoniumsalz. — HH. Platinbromid-Ammoniak 1110. a. Basisch. — b. Normal. α. Platinammoniumsalz. β. Platinsemidiammoniumsalz. γ. Platindiammoniumsalz. — II. Ammoniumplatinbromid 1110. — KK. Kohlens. Platindiammoniumoxyd mit Platindiammoniumbromid 1111. — LL. Phosphors. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1111 bis 1112. a. Monobromoplatindiammoniumsalz. — b. Bromoplatindiammoniumsalz. — MM. Schwefels. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1112 bis 1113. a. Platinmonodiammoniumsalz. — b bis d. Platindiammoniumsalze. — NN. Schwefels. Platinsesquioxyd-Ammoniak mit Platinbromürbromid-Ammoniak 1113. — OO. Stickoxyd-Platinchlorid 1113. — PP. Platinchlorür-Ammoniak 1114 bis 1119. a. Mit $2NH^3$. α. Platosammoniumsalz. β. Platosemidiammoniumsalz. γ. δ. ε.— b. Mit $3NH^3$. Platomonodiammoniumsalz. — c. Mit $4NH^3$. Platodiammoniumsalz. — QQ. Platinchlorür-Ammoniak mit Platinamidür 1119. — RR. Platinchlorid-Ammoniak 1119 bis 1122. a. Basisch. — b. Normales. α. Mit $2NH^3$. αα. Platinammoniumsalz. ββ. Platinsemidiammoniumsalz. β. Mit $3NH^3$. γ. Mit $4NH^3$. αα. Wasserfreies. ββ. Gewässertes. — SS. Platinchlorürchlorid-Ammoniak mit Platinoxyduloxyd-Ammoniak 1122. — TT. Platinchlorid-Ammoniak mit Platinamidür 1123. — UU. Platinchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür 1123 bis 1125. a. Platomonodiammoniumsalz. — b. Platodiammoniumsalz (Magnus' Salz). — VV. Platinchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür 1125. — WW. Platinchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid 1125. — XX. Ammoniumplatinchlorür 1126. — YY. Ammoniumplatinchlorid (Ergänz. 1388) 1127. — ZZ. Platinchlorür-Ammoniak mit Salmiak? 1127. — A.″ Platinchlorid-Ammoniak mit basisch kohlens. Platinoxyd-Ammoniak 1128. — B.″ Platinchlorid-Ammoniak mit phosphors. Platinoxyd-Ammoniak 1128. — C.″ Platinchlorür-Ammoniak mit halbgesättigt-schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak 1129. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — D.″ Platinchlorid-Ammoniak mit schwefels. Platinoxyd-Ammoniak 1129 bis 1131. a. bis c. Verschiedene Platindiammoniumsalze. — E.″ Schwefels. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak und Platinchlorid 1131. — F.″ Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak und schwefligs. Ammoniumoxyd 1131 bis 1132. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalze. — G.″ Platinchlorür mit saurem schwefligs. Platinoxydul und Chlorammonium 1132. — H.″ Platinchlorür mit schwefligs. Ammonium-Platinoxydul 1132. -- I.″ Schwefligs. Ammonium-Platinoxydul mit Chlorammonium 1133. — K.″ Platinjodochlorid-Ammoniak 1133. — L.″ Platinbromochlorid-Ammoniak 1134 bis 1135. a. Basisch. α. u. β. — b. Normales. α. u β. — M.″ Platinbromürchlorid-Ammoniak 1135. — N.″ Ammoniumplatinfluorid 1135. — O.″ Salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak 1135 bis 1137. a. Mit $2NH^3$. α. Platosammoniumsalz. β. Platosemidiammoniumsalz. — b. Mit $4NH^3$. — P.″ Salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak mit salpetrigs. Platinoxydul 1137 bis 1138. a. Platosammoniumsalz. — b. Platodiammoniumsalz. — Q.″ Salpetrigs. Ammonium-Platinoxydul 1138. — R.″ Salpeters. Platinoxydul-Ammoniak 1138 bis 1140. a. Mit $2NH^3$. α. Platosammoniumsalz. β. Platosemidiammoniumsalz. — b. Mit $3NH^3$. — c. Mit $4NH^3$. — S.″ Salpeters. Platinoxydul-Ammoniak mit Platinamidür 1140 bis 1141. — T.″ Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak 1141 bis 1143. a. Platinammoniumsalz. α. Basisch. β. Neutrales. — b. Platinsemidiammoniumsalz. — c. Platinmonodiammoniumsalz. — d. Platindiammoniumsalze. — U.″ Salpeters. Platinoxyduloxyd-Ammoniak 1143 bis 1144. a. Basisch. — b. Normales. — V.″ Salpetrigsalpeters. Platinoxyd-Ammoniak 1144 bis 1145. a. Salpetrigs. — b. Salpeters. — W.″ Salpeters. und kohlens. Platinoxyd-Ammoniak 1145. — X.″ Salpeters. und phosphors. Platinoxyd-Ammoniak 1145. a. Orthophosphors. — b. Pyrophosphors. — Y.″ Salpeters. und schwefels. Platinoxyd-Ammoniak 1145. — Z.″ Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak 1146. — A.‴ Salpeters. Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak 1146. — B.‴ Salpetrigsalpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak 1147. — C.‴

Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak und Platinamidür 1147. — D.''' Salpetrigs. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1148. a. Platinammoniumsalz. — b. Platinsemidiammoniumsalz. — E.''' Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1149 bis 1150. a. Basisch. α. Platinmonodiammoniumsalz. β. Platindiammoniumsalz. — b. Neutrales. α. Platinmonodiammoniumsalz. β. u. γ. Platindiammoniumsalze. — F.''' Salpeters. Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinbromürbromid-Ammoniak 1150. — G.''' Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak und Platinamidür 1151. — H.''' Kohlens. und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1151. — I.''' Schwefels. und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak 1152. — K.''' Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodobromid-Ammoniak 1152. — L.''' Salpetrigs. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1152 bis 1154. a. Basisch. — b. α bis δ. Neutrale Salze. — M.''' Salpetrigsalpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1154. — N.''' Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1154 bis 1157. a. Basisch. — b bis d. Neutrale Salze. — O.''' Platinchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1157. — P.''' Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak und Platinchlorid 1158. — Q.''' Kohlens. und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1158 bis 1159. — R.''' Schwefels. und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak 1159.

Platin und Kalium: A. Platinkalium 1159. — B. Platinoxydulkali 1159. — C. Platinoxydkali 1159. — D. Platinoxydul-phosphorigs. Kali? 1160. — E. Schwefelplatinkalium 1160. — F. Schwefligs. Platinoxydulkali 1161 bis 1162. a. Normales. — b. Saures. — G. Schwefligs. Platinoxydkali 1162. — H. Schwefels. Platinoxydulkali? 1162. — I. Schwefels. Platinoxydkali 1162. — K. Kaliumplatinjodid 1163. — L. Kaliumplatinbromid 1163. — M. Kaliumplatinchlorür 1163. — N. Kaliumplatinchlorid 1164. (Ergänzung S. 1388). — O. Platinchlorürschwefligs. Kali mit Chlorkalium 1165. — P. Kaliumplatinfluorid 1165. — Q. Salpetrigs. Platinoxydulkali 1165 bis 1166. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — R. Salpeters. Platinoxydkali 1166. — S. Salpetrigs. Platinoxydkali mit Platinbromid 1166. — T. Salpetrigs. Platinoxydkali mit Platinchlorid 1166. — U. Platinchlorürschwefligs. Kali mit Chlorammonium 1166. — V. Platinchlorürschwefligs. Kali mit schwefligs. Kali-Ammoniumoxyd 1166.

Platin und Rubidium: Rubidiumplatinchlorid 1167.

Platin und Caesium: Caesiumplatinchlorid 1167 bis 1168.

Platin und Natrium: A. Platinnatrium 1168. — B. Platinoxydulnatron 1168. — C. Platinoxydnatron 1168. — D. Schwefelplatinnatrium 1169. — E. Unterschwefligs. Platinoxydulnatron 1169. — F. Schwefligs. Platinoxydulnatron 1170 bis 1171. a. Mit 3, und b. mit 1 At. Natronsalz. — G. Schwefligs. Platinoxydnatron 1171 bis 1172. — H. Schwefels. Platinoxydnatron 1172. — I. Natriumplatinjodid 1172. — K. Natriumplatinbromid 1172. — L. Natriumplatinchlorür 1173. — M. Natriumplatinchlorid 1173. — N. Natriumplatinfluorid 1173. — O. Salpetrigs. Platinoxydulnatron 1173 bis 1174. — P. Salpeters. Platinoxydnatron 1174. — Q. Platinchlorürschwefligs. Natron mit Salmiak 1174.

Platin und Lithium: Lithiumplatinchlorid 1174.

Platin und Barium: A. Platinbarium 1174. — B. Platinoxyd-Baryt 1174. — C. Schwefels. Platinoxyd-Baryt 1175. — D. Bariumplatinjodid 1175. — E. Bariumplatinbromid 1175. — F. Bariumplatinchlorür 1176. — G. Bariumplatinchlorid 1176 bis 1177. — H. Salpetrigs. Platinoxydul-Baryt 1177. — I. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Baryt 1177. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — K. Platinchlorürschwefligs. Baryt mit Chlorbarium und Chlorammonium 1177.

Platin und Strontium: A. Platinoxyd-Strontian 1178. — B. Strontiumplatinbromid 1178. — C. Strontiumplatinchlorid 1178.

Platin und Calcium: A. Calciumplatinjodid 1178. — B. Calciumplatinbromid 1179. — C. Calciumplatinchlorid 1179. — D. Chlorhaltiger Platinoxyd-Kalk 1179. — E. Platinchlorürschwefligs. Kalk mit Chlorammonium? 1180.

Platin und Magnesium: A. Magnesiumplatinjodid 1180 bis 1181. — B. Magnesiumplatinbromid 1181. — C. Magnesiumplatinchlorid 1181 bis 1182. a. Mit $6H^2O$. — b. Mit $12H^2O$. — D. Platinchlorürschwefligs. Magnesia mit Salmiak 1182.

Platin und Cerium: Ceriumchlorür-Platinchlorid 1182 bis 1183.

Platin und Lanthan: Lanthanchlorür-Platinchlorid 1183.

Platin und Didym: Didymchlorür-Platinchlorid 1183.

Platin und Yttrium: Yttriumplatinchlorid 1184.

Platin und Erbium: Erbiumplatinchlorid 1184.

Platin und Beryllium: Berylliumplatinchlorid 1184 bis 1185.

Platin und Aluminium: A. Schwefels. Platinoxyd-Thonerde 1185. — B. Aluminiumplatinchlorid 1185.

Platin und Thorium: Thoriumplatinchlorid 1185 bis 1186.

Platin und Silicium: A. Siliciumplatin 1186. — B. Fluorsilicium-Platinfluorid 1186.

Platin und Wolfram: A. Wolframplatin 1187. — B. Dreifach-Schwefelwolfram-Zweifach-Schwefelplatin 1187.

Platin und Molybdän: A. Molybdänplatin 1187. — B. u. C. Dreifach- und Vierfach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelplatin 1187.

Platin und Vanadium: 1187.

Platin und Chrom: A. Chroms. Platinoxyd 1187. — B. Chroms. Platinoxydul-Ammoniak 1187 bis 1188. a. Chroms. — b. Dichroms. — C. Basisch-dichroms. Platinoxyduloxyd-Ammoniak 1188. — D. Basisch-schwefels. und chroms. Platinoxyd-Ammoniak 1188. a. Chroms. — b. Dichroms. — E. Platinbromid-Ammoniak mit dichroms. Platinoxyd-Ammoniak 1188. — F. Chromchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid 1189. — G. Platinchlorid-Ammoniak mit chroms. Platinoxyd-Ammoniak 1189 bis 1190. a. Basisch-chroms. — b. Basisch-dichroms. — c. Normales chroms. — d. Normales dichroms. — H. Salpeters. und chroms. Platinoxyd-Ammoniak 1190. a. Chroms. — b. Dichroms.

Platin und Uran: Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Uranoxyd 1190.

Platin und Mangan: A. Manganplatinjodid 1190 bis 1191. — B. Manganplatinbromid 1191. a. Mit $6H^2O$? — b. Mit $12H^2O$. — C. Manganplatinchlorid 1191 bis 1192. a. Mit $6H^2O$. — b. Mit $12H^2O$. — D. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Manganoxydul 1192.

Platin und Arsen: A. Arsenplatin 1192. — B. Arsens. Platinoxyd 1192. — C. u. D. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen-Platinsulfid 1192. — E. Arsensiliciumplatin 1192.

Platin und Antimon: Platinantimon 1193.

Platin und Tellur: Zweifach-Schwefeltellur-Zweifach-Schwefelplatin 1193.

Platin und Wismuth: Platinwismuth 1193.

Platin und Zink: A. Platinzink 1193. — B. Zinkplatinjodid 1194. — C. Zinkplatinbromid 1194. — D. Zinkplatinchlorür 1194. — E. Zinkplatinchlorid 1195. — F. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Zinkoxyd 1195. — G. Platinchlorür-Ammoniak mit Chlorzink 1196. — H. Chlorzink-Ammoniak mit Platinchlorür 1196.

Platin und Kadmium: A. Platinkadmium 1196. — B. Kadmiumplatinchlorid 1196. — C. Kadmiumchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür 1196.

Platin und Zinn: A. Platinzinn 1197. — B. Zinns. Platinzinnoxydul 1197. — C. Schwefelplatinzinn 1198. — D. Platinchlorür-Zinnchlorür? 1198. — E. Platinchlorür-Ammoniak mit Zinnchlorid 1198. — F. Schwefelplatinzinnkalium 1198 bis 1199. — G. Zinns. Zinnplatinoxydul-Natron 1199. — H. Schwefelplatinzinnnatrium 1199.

Platin und Thallium: A. Thalliumplatin 1199. — B. Thalliumplatinsulfoplatinat 1199. — C. Thalliumplatinchlorid 1200.

Platin und Blei: A. Platinblei 1200 bis 1201. — B. Schwefelplatinblei 1201. — C. Bleiplatinbromid 1201. — D. Bleiplatinchlorür 1201. — E. Bleiplatinchlorid 1202. — F. Platinchlorürphosphorigs. Bleioxyd 1202. a. Basisch. — b. Normales. — G. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Bleioxyd 1202. — H. Platinchlorür-Ammoniak mit Chlorblei 1202.

Platin und Eisen: A. Platineisen 1203. — B. Kohlenstoffplatineisen 1203 bis 1204. — C. Eisenplatinjodid 1204. — D. Eisenplatinchlorid 1204.

Platin und Kobalt: A. Kobaltjodür-Platinjodid 1204. — B. Kobaltbromür-Platinbromid 1205. — C. Kobaltchlorür-Platinchlorid 1205. — D. Schwefligs. Platinoxydul-

Ammoniak mit schwefligs. Kobaltoxydul 1205. — E. Kobaltchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid 1205 bis 1206. a. Purpureosalz. — b. Roseosalz. — c. Luteosalz. α. Mit $6H^2O$. β. Mit $21H^2O$. — F. Schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid 1206. — G. Salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid 1207. a. Xanthosalz. — b. Croceosalz. — H. Salpetrigsalpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid 1207. — I. Salpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid 1207 bis 1208.

Platin und Nickel: A. Platinnickel 1208. — B. Nickelplatinjodid 1208. a. Mit $6H^2O$. — b. Mit $9H^2O$. — C. Nickelplatinbromid 1208. — D. Nickelplatinchlorid 1209. — E. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Nickeloxydul 1209. — F. Nickelchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür 1209.

Platin und Kupfer: A. Platinkupfer 1209. — B. Schwefelplatinkupfer 1210. — C. Kupferplatinbromid 1210. — D. Kupferplatinchlorid 1210. — E. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Kupferoxyd 1211. — F. Platinchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid 1211. — G. Kupferchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür (Ergänz. S. 1388) 1211. — H. Platin-Kupfer-Zink 1212.

Platin und Quecksilber: A. Platinamalgam 1212. — B. Quecksilberoxychlorür mit Platinchlorür 1213. — C. Schwefelplatinquecksilber-Quecksilberchlorid 1214. — D. Salpetrigs. Quecksilberplatinoxydul 1214. — E. Platinjodür-Ammoniak mit Quecksilberjodid 1214. — F. Platinchlorür-Ammoniak mit Quecksilberchlorid 1215.

Platin und Silber: A. Platinsilber 1215. — B. Schwefelplatinsilber 1215. — C. Schwefligs. Silberplatinoxydul 1216. — D. Silberplatinchlorür 1216. a. Mit 1AgCl? — b. Mit 2AgCl. — E. Platinchlorürphosphorigs. Silberoxyd 1216. — F. Salpetrigs. Silberplatinoxydul 1217. — G. Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Silberoxyd 1217. a. Platosammoniumsalz. — b. Platosemidiammoniumsalz. — H. Chlorsilber-Ammoniak mit Platinchlorür 1218. — I. Chlorsilber-Ammoniak mit Platinchlorid 1218. — K. Salpetrigs. Platinoxyd-Ammoniak mit salpetrigs. Silberoxyd 1218.

Platin und Gold: Platingold 1218.

Kapitel XLVI. Palladium.

Literatur, Geschichte 1219. — Darstellung, Reinigung 1219 bis 1222. — Eigenschaften 1222 bis 1223. — Atomgewicht 1223.

Palladium und Sauerstoff: A. Palladiumsuboxydul 1224. — B. Palladiumoxydul 1224. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — Palladiumoxydulsalze 1224 bis 1227. — C. Palladiumoxyduloxyd 1227. — D. Palladiumoxyd 1227. a. Wasserfrei. — b. Gewässert. — Palladiumoxydsalze 1227. — E. Palladiumhyperoxyd 1228.

Palladium und Wasserstoff: Palladiumwasserstoff 1228 bis 1229.

Palladium und Kohlenstoff: A. Kohlenstoffpalladium (Ergänz. S. 1388) 1229. — B. Kohlens. Palladiumoxydul 1230.

Palladium und Schwefel: A. Palladiumsubsulfür 1230. — B. Palladiumsulfür 1230. — C. Palladiumsulfid 1231. — D. Schwefels. Palladiumoxydul 1231 bis 1232. a. Basisch. — b. Normales.

Palladium und Selen: Selenpalladium 1332.

Palladium und Jod: Palladiumjodür 1233.

Palladium und Brom: 1233.

Palladium und Chlor: A. Palladiumsubchlorür 1233. — B. Palladiumchlorür 1233 bis 1234. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — C. Palladiumoxychlorür 1234. — D. Palladiumchlorid 1234.

Palladium und Stickstoff: A. Salpeters. Palladiumoxydul 1235. a. Basisch. — b. Normal. — B. Palladiumoxydulhydrat-Ammoniak 1235 bis 1237. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — C. Kohlens. Palladiumoxydul-Ammoniak 1237. a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — D. Schwefligs Palladiumoxydul-Ammoniak 1237 bis 1238. — a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — E. Schwefels. Palladiumoxydul-Ammoniak 1238 bis 1239. a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — F. Palladiumjodür-Ammoniak 1239 bis 1240. a. Pallados-ammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — G. Palladiumbromür-Ammoniak 1240.

a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — H. Palladiumbromür-Ammoniak mit Palladiumbromür 1240. — I. Palladiumchlorür-Ammoniak 1240 bis 1242. a. Palladosammoniumsalz. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. — b. Palladodiammoniumsalz. α. Wasserfreies. β. Gewässertes. — K. Palladiumchlorür-Ammoniak mit Palladiumchlorür 1242. — L. Palladiumoxychlorür-Ammoniak 1243 bis 1244. — M. Ammoniumpalladiumchlorür 1244. — N. Ammoniumpalladiumchlorid 1244. — O. Palladiumfluorür-Ammoniak 1244 bis 1245. a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz. — P. Salpetrigs. Palladiumoxydul-Ammoniak 1245 bis 1246. a. Palladosammoniumsalz. — b. Isomer mit a. — Q. Salpetrigs. Palladiumoxydul-Ammoniak mit salpetrigs. Palladiumoxydul 1246. — R. Salpeters. Palladiumoxydul-Ammoniak 1246. a. Palladosammoniumsalz. — b. Palladodiammoniumsalz.

Palladium und Kalium: A. Schwefelpalladiumkalium 1247. — B. Schwefels. Palladiumoxydulkali 1247. — C. Kaliumpalladiumjodür 1247. — D. Kaliumpalladiumbromür 1247. — E. Kaliumpalladiumchlorür 1247. — F. Kaliumpalladiumchlorid 1248. — G. Kaliumpalladiumfluorür 1249. — H. Salpetrigs. Palladiumoxydulkali 1249. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes.

Palladium und Natrium: A. Schwefelpalladiumnatrium 1249. — B. Schwefligs. Palladiumoxydulnatron 1250. — C. Natriumpalladiumchlorür 1250. — D. Natriumpalladiumfluorür 1250.

Palladium und Barium: A. Palladiumbarium 1250. — B. Bariumpalladiumbromür 1250. — C. Bariumpalladiumchlorür 1250.

Palladium und Calcium: A. Palladiumoxydul-Kalk? 1250. — B. Calciumpalladiumchlorür 1250.

Palladium und Magnesium: A. Magnesiumpalladiumchlorür 1251. — B. Magnesiumpalladiumchlorid 1251.

Palladium und Beryllium: A. Berylliumpalladiumchlorür 1251. — B. Berylliumpalladiumchlorid 1251.

Palladium und Aluminium: Aluminiumpalladiumchlorür 1251 bis 1252.

Palladium und Silicium: Fluorsiliciumpalladodiammonium 1252.

Palladium und Mangan: A. Manganpalladiumbromür 1252. — B. Manganpalladiumchlorür 1252. — C. Manganpalladiumchlorid 1252.

Palladium und Arsen: A. Arsenpalladium 1252. — B. Arsens. Palladiumoxydul? 1252.

Palladium und Antimon: Palladiumantimon 1252.

Palladium und Wismuth: Palladiumwismuth 1252.

Palladium und Zink: A. Palladiumzink 1253. — B. Zinkpalladiumbromür 1253. — C. Zinkpalladiumchlorür 1253. — D. Zinkpalladiumchlorid 1253.

Palladium und Kadmium: Kadmiumpalladiumchlorid 1253.

Palladium und Zinn: Palladiumzinn 1253.

Palladium und Blei: Palladiumblei 1253 bis 1254.

Palladium und Eisen: A. Palladiumeisen 1254. — B. Kohlenstoff-Palladium-Eisen 1254.

Palladium und Kobalt: Kobaltchlorid-Ammoniak mit Palladiumchlorür 1254. a. Purpureosalz. — b. Luteosalz.

Palladium und Nickel: A. Palladiumnickel 1254. — B. Nickelpalladiumchlorür 1254. — C. Nickelpalladiumchlorid 1254.

Palladium und Kupfer: Palladiumkupfer 1254.

Palladium und Quecksilber: Palladiumamalgam 1255.

Palladium und Silber: A. Palladiumsilber 1255. — B. Schwefelpalladiumsilber 1255. — C. Salpeters. Silber-Palladiumoxydul 1255.

Palladium und Gold: A. Goldpalladium 1255. — B. Gold-Palladium-Silber 1256.

Palladium und Platin: Platinpalladium 1256.

Kapitel XLVII. Rhodium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 1256. — Darstellung 1256 bis 1260. — Eigenschaften, Atomgewicht 1260.

Rhodium und Sauerstoff: A. Rhodiumoxydul 1261. — B. u. C. Rhodiumoxydul-

oxyd? 1262. — D. Rhodiumoxyd 1262 bis 1263. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. α. Mit $3H^2O$. β. Mit $5H^2O$. — Rhodiumoxydsalze 1263. — E. Rhodiumhyperoxyd 1265 bis 1266. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — F. Rhodiumsäure? 1266.
Rhodium und Phosphor: Phosphors. Rhodiumoxyd 1266 bis 1267. a. Basisch. — b. Saures.
Rhodium und Schwefel: A. Rhodiumsulfür 1267. — B. Rhodiumsulfid 1267. — C. Schwefligs. Rhodiumoxyd 1267. — D. Schwefels. Rhodiumoxydul 1267. — E. Schwefels. Rhodiumoxyd 1268.
Rhodium und Chlor: A. Rhodiumchlorür? 1268. — B. Rhodiumchlorürchlorid? 1268. — C. Rhodiumchlorid 1268 bis 1269. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes.
Rhodium und Stickstoff: A. Salpeters. Rhodiumoxyd 1269 bis 1270. — B. Rhodiumoxydhydrat-Ammoniak 1270. — C. Kohlens. Rhodiumoxyd-Ammoniak 1270. — D. Schwefels. Rhodiumoxyd-Ammoniak 1270. — E. Rhodiumchlorid-Ammoniak 1270. — F. Ammoniumrhodiumchlorid 1271 bis 1272. a. Mit $4NH^4Cl$. — b. Mit $6NH^4Cl$. — G. Salpeters. Rhodiumoxyd-Ammoniak 1272.
Rhodium und Kalium: A. Rhodiumoxydkali 1272. — B. Rhodiumhyperoxyd-Kali 1272. — C. Kaliumrhodiumsulfid 1272. — D. Schwefligs. Rhodiumoxyd-Kali 1272 bis 1273. — E. Schwefels. Rhodiumoxyd-Kali 1273. — F. Kaliumrhodiumchlorid 1273 bis 1274. a. Mit 4KCl. — b. Mit 6KCl. — G. Salpetrigs. Rhodiumoxyd-Kali 1274.
Rhodium und Natrium: A. Rhodiumoxyd-Natron 1275. — B. Schwefligs. Rhodiumoxyd-Natron 1275. — C. Schwefels. Rhodiumoxyd-Natron 1275. — D. Natriumrhodiumchlorid 1275. — E. Salpetrigs. Rhodiumoxyd-Natron 1276. — F. Salpeters. Rhodiumoxyd-Natron 1276.
Rhodium und Barium: A. Bariumrhodiumchlorid 1276. — B. Salpetrigs. Rhodiumoxyd-Baryt 1276.
Rhodium und Calcium: Rhodium-Kalk 1276.
Rhodium und Arsen: Arsenrhodium 1276.
Rhodium und Wismuth: Rhodiumwismuth 1277.
Rhodium und Zink: Rhodiumzink 1277.
Rhodium und Zinn: Rhodiumzinn 1277.
Rhodium und Blei: A. Rhodiumblei 1277. — B. Bleirhodiumchlorid 1277.
Rhodium und Eisen: Kohlenstoffrhodiumeisen 1277.
Rhodium und Kobalt: Kobaltchlorid-Ammoniak mit Rhodiumchlorid 1277.
Rhodium und Kupfer: Rhodiumkupfer 1278.
Rhodium und Quecksilber: Quecksilberchlorür-Rhodiumchlorid 1278.
Rhodium und Silber: A. Rhodiumsilber 1278. — B. Silberrhodiumchlorid 1278.
Rhodium und Gold: Rhodiumgold 1278.
Rhodium und Platin: Rhodiumplatin 1278.

Kapitel XLVIII. Iridium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 1279 bis 1280. — Reinigung und Zertheilung des Rohmaterials 1280 bis 1281. — Vorläufiges Rösten 1281. — Aufschließen 1281 bis 1284. — Trennung 1284 bis 1289. — Eigenschaften 1289 bis 1290. — Atomgewicht 1290.
Iridium und Sauerstoff: A. Iridiumoxydul 1291. — B. Iridiumsesquioxyd 1291 bis 1292. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — α. Schwarzes. β. Gelblichgrünes. — Iridiumsesquioxydsalze 1292. — C. Iridiumoxyd 1293 bis 1294. — Gewässertes. — Iridiumoxydsalze. 1294. — D. Iridiumsäure? 1295.
Iridium und Kohlenstoff: Kohlenstoffiridium 1295.
Iridium und Phosphor: Phosphoriridium 1296.
Iridium und Schwefel: A. Iridiumsulfür 1296. — B. Iridiumsesquisulfid 1296. — C. Iridiumsulfid 1297. — D. Schwefligs. Iridiumsesquioxyd 1297 bis 1298. — E. Schwefligs. Iridiumoxyd 1298. — F. Schwefels. Iridiumoxydul? 1298. — G. Schwefels. Iridiumsesquioxyd 1298. — H. Schwefels. Iridiumoxyd 1298.
Iridium und Jod: A. Iridiumjodür? 1299. — B. Iridiumsesquijodid 1299. — C. Iridiumjodid 1299.
Iridium und Brom: A. Iridiumsesquibromid 1299. — B. Iridiumbromid 1300. — C. Wasserstoffiridiumsesquibromid 1300.

Iridium und Chlor: A. Iridiumchlorür 1300. — B. Iridiumsesquichlorid 1300 bis 1301. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — C. Iridiumchlorid 1301. — D. Iridiumoxychlorid 1301.

Iridium und Stickstoff: A. Saures salpetrigs. Iridiumsesquioxyd 1301. — B. Salpeters. Iridiumoxydul? 1301. — C. Iridiumoxydulhydrat-Ammoniak 1301 bis 1302. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — D. Iridiumsesquioxydhydrat-Ammoniak 1302. — E. Iridiumoxydhydrat-Ammoniak 1302. — F. Kohlens. Iridiumsesquioxyd-Ammoniak 1302. — G. Schwefligs. Ammonium-Iridiumsesquioxyd 1302. — H. Schwefels. Iridiumoxydul-Ammoniak 1303. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — I. Schwefels. Iridiumsesquioxyd-Ammoniak 1303. — K. Ammonium-Iridiumjodür 1303. — L. Ammonium-Iridiumsesquijodid 1303. — M. Ammonium-Iridiumjodid 1304. — N. Ammonium-Iridiumsesquibromid 1304. — O. Ammonium-Iridiumbromid 1304. — P. Iridiumchlorür-Ammoniak 1305. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — Q. Iridiumsesquichlorid-Ammoniak 1305. — R. Iridiumchlorid-Ammoniak 1305. — S. Ammonium-Iridiumchlorür? 1305. — T. Ammonium-Iridiumsesquichlorid (Ergänz. S. 1388) 1306. — U. Ammonium-Iridiumchlorid 1306. — V. Schwefels. Iridiumoxyd-Ammoniak mit Iridiumchlorid-Ammoniak 1306. — W. Salpeters. Iridiumsesquioxyd-Ammoniak 1307. — X. Salpeters. Iridiumoxyd-Ammoniak mit Iridiumchlorid-Ammoniak 1307.

Iridium und Kalium: A. Iridiumoxydul-Kali? 1307. — B. Iridiumsesquioxyd-Kali 1307. — C. Iridiums. Kali 1307. — D. Schwefel-Iridiumkalium 1308. — E. Schwefligs. Iridiumoxydul-Kali 1308. — F. Schwefligs. Iridiumsesquioxyd-Kali 1308. — G. Kalium-Iridiumsesquijodid 1308. — H. Kalium-Iridiumjodid 1309. — I. Kalium-Iridiumsesquibromid 1309. — K. Kalium-Iridiumbromid 1310 bis 1311. — L. Kalium-Iridiumsesquichlorid 1311. — M. Kalium-Iridiumchlorid 1311 bis 1312. — N. Iridiumsesquichlorid mit schwefligs. Iridiumoxyd und schwefligs. Kali 1312. — O. Iridiumsesquichlorid mit schwefligs. Iridiumsesquioxyd und Chlorkalium 1313. — P. Iridiumsesquichlorid mit schwefligs. Iridiumsesquioxydkali und Chlorkalium 1313. — Q. Schwefligs. Iridiumoxydul mit Chlorkalium? 1314. — R. Salpetrigs. Iridiumsesquioxydkali 1314. — S. Salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Kali mit Kalium-Iridiumsesquichlorid 1314.

Iridium und Natrium: A. Schwefligs. Iridiumsesquioxyd-Natron 1314. — B. Natriumiridiumjodid 1315. — C. Natriumiridiumsesquibromid 1315. — D. Natriumiridiumbromid 1315. — E. Natriumiridiumchlorür? 1315. — F. Natriumiridiumsesquichlorid 1315 bis 1316. — G. Natriumiridiumchlorid 1316. — H. Salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Natron 1316. — I. Iridiumchlorid mit salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Natron 1316 bis 1317.

Iridium und Barium: Bariumiridiumsesquichlorid mit salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Baryt 1317.

Iridium und Calcium: A. Iridiumsesquioxyd-Kalk 1317. — B. Iridiumoxyd-Kalk 1317.

Iridium und Aluminium: 1318.

Iridium und Chrom: 1318.

Iridium und Arsen: 1318.

Iridium und Zink: 1318.

Iridium und Zinn: Iridiumzinn 1318.

Iridium und Blei: A. Iridiumblei 1318. — B. Iridiumbleioxyd 1319.

Iridium und Eisen: 1319.

Iridium und Kobalt: A. Kobaltchlorid-Ammoniak mit Iridiumsesquichlorid 1319. — B. Kobaltchlorid-Ammoniak mit Iridiumchlorid 1319. — C. Salpetrigs. Iridiumsesquioxyd mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak 1319.

Iridium und Kupfer: Iridiumkupfer 1319.

Iridium und Quecksilber: A. Iridiumamalgam 1319. — B. Quecksilberbromür-iridiumsesquibromid 1320. — C. Quecksilberchlorür-Iridiumsesquichlorid 1320. — D. Salpetrigs. Quecksilberoxyd-Iridiumsesquioxyd 1320.

Iridium und Silber: A. Iridiumsilber 1320. — B. Silberiridiumsesquijodid 1320. — C. Silberiridiumsesquibromid 1320. — D. Silberiridiumsesquichlorid 1320. — E. Salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Silberoxyd 1321.

Iridium und Gold: Iridiumgold 1321.

Iridium und Platin: A. Iridiumplatin 1321 bis 1322. — B. Ammonium-Iridiumplatinchlorid 1322. — C. Kalium-Iridiumplatinchlorid 1322.

Iridium und Rhodium: A. Platiniridiumrhodium 1322. — B. Platin-Iridium-Rhodium-Zinn 1322.

Kapitel XLIX. Ruthenium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 1323. — Darstellung 1323 bis 1326. — Eigenschaften, Atomgewicht 1326.

Ruthenium und Sauerstoff: A. Rutheniumoxydul 1327. — B. Rutheniumsesquioxyd 1327. a. Wasserfreies. b. Gewässertes. — Rutheniumsesquioxydsalze 1328 bis 1331. — C. Rutheniumoxyd 1331 bis 1332. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — Rutheniumoxydsalze 1332. — D. Rutheniumsäure 1332. — E. Ueberrutheniumsäure 1333 bis 1334.

Ruthenium und Schwefel: A. Schwefelruthenium 1334. — B. Rutheniumoxysulfid? 1335. — C. Schwefels. Rutheniumoxyd 1335.

Ruthenium und Jod: Rutheniumsesquijodid 1335.

Ruthenium und Chlor: A. Rutheniumchlorür 1335 bis 1336. a. Wasserfreies. — b. Wässriges? — B. Rutheniumsesquichlorid 1336. — C. Rutheniumchlorid 1336.

Ruthenium und Stickstoff: A. Rutheniumoxydulhydrat-Ammoniak 1337. a. Mit $2NH^3$. — b. Mit $4NH^3$. — B. Kohlens. Rutheniumoxydul-Ammoniak 1337. — C. Schwefels. Rutheniumoxydul-Ammoniak 1338. — D. Rutheniumchlorür-Ammoniak 1338. — E. Ammonium-Rutheniumsesquichlorid 1339. — F. Ammonium-Rutheniumchlorid 1339. — G. Salpeters. Rutheniumoxydul-Ammoniak 1339.

Ruthenium und Kalium: A. Rutheniums. Kali 1340. — B. Schwefligs. Rutheniumoxydul-Kali 1340. — C. Kalium-Rutheniumsesquichlorid 1340 bis 1341. — D. Kalium-Rutheniumchlorid 1341 bis 1342. — E. Salpetrigs. Rutheniumsesquioxyd-Kali 1342.

Ruthenium und Natrium: Natrium-Rutheniumsesquichlorid? 1342.

Ruthenium und Barium: Barium-Rutheniumsesquichlorid? 1342.

Ruthenium und Zink: Rutheniumzink 1342.

Ruthenium und Zinn: Rutheniumzinn 1342.

Ruthenium und Kobalt: Kobaltchlorid-Ammoniak mit Rutheniumchlorid 1342 bis 1343.

Ruthenium und Quecksilber: Ruthenodiammonium-Quecksilberchlorid 1343.

Ruthenium und Platin: Ruthenodiammonium-Platinchlorid 1343.

Ruthenium und Iridium: Rutheniumiridium 1343.

Kapitel L. Osmium.

Literatur, Geschichte, Vorkommen 1344. — Darstellung, Eigenschaften, Atomgewicht 1344 bis 1346.

Osmium und Sauerstoff: A. Osmiumoxydul 1346. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. — B. Osmiumsesquioxyd 1346 bis 1347. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. Osmiumsesquioxydsalze 1347. — C. Osmiumoxyd 1347 bis 1348. a. Wasserfreies. — b. Gewässertes. α. Mit $1H^2O$. β. Mit $2H^2O$. γ. Mit $5H^2O$? — Osmiumoxydsalze 1348. — D. Osmiumsäure 1350. — E. Ueberosmiumsäure 1351 bis 1354.

Osmium und Phosphor: A. Phosphorosmium 1354. — B. Phosphors. Osmiumoxydul? 1355.

Osmium und Schwefel: A. Zweifach-Schwefelosmium 1355. — B. Zwei- und Dreifach-Schwefelosmium 1355. — C. Vierfach-Schwefelosmium 1355. — D. Osmiumoxysulfid 1356. — E. Schwefligs. Osmiumoxydul 1356. — F. Schwefels. Osmiumoxydul 1357. — G. Schwefels. Osmiumoxyd 1357.

Osmium und Chlor: A. Osmiumchlorür 1358. — B. Osmiumsesquichlorid 1358. — C. Osmiumchlorid 1358. — D. Osmiumoxychlorid 1358. — E. Salzs. Ueberosmiumsäure 1358.

Osmium und Stickstoff: A. Osmiumstickstoff 1359. — B. Osmiamsäure 1359 bis 1360. Wässrige Säure. — Osmiums. Salze. — C. Osmiumoxydulhydrat-Ammoniak? 1360. — D. Osmiumoxyd-Ammoniak 1360. — E. Ueberosmiums. Ammoniumoxyd? 1361. — F. Osmiams. Ammoniumoxyd 1361. — G. Schwefels. Osmiumoxyd-Ammoniak 1361. — H. Osmiumchlorür-Ammoniak? 1361 bis 1362. — I. Osmiumchlorid-Ammoniak 1362. — K. Ammonium-Osmiumsesquichlorid 1362 bis 1363. — L. Ammonium-Osmiumchlorid 1363. — M. Salpeters. Osmiumoxyd-Ammoniak 1363.

Osmium und Kalium: A. Osmiumoxyd-Kali 1363 bis 1364. — B. Osmiums. Kali 1364 bis 1366. — C. Ueberosmiums. Kali? 1366 bis 1367. — D. Schwefligs. Osmiumoxydul-Kali 1368. — E. Kalium-Osmiumsesquichlorid 1368 bis 1369. — F. Kalium-Os-

miumchlorid 1369. — G. Schwefligs. Osmiumoxydul mit Chlorkalium? 1369. — H. Osmiams. Kali 1370 bis 1371.
Osmium und Natrium: A. Osmiums. Natron 1371. — B. Natrium-Osmiumchlorid 1371. — C. Osmiams. Natron 1371.
Osmium und Barium: A. Osmiums. Baryt 1371. — B. Osmiams. Baryt 1372.
Osmium und Calcium: Ueberosmiums. Kalk? 1372.
Osmium und Zink: A. Osmiumzink 1372. — B. Osmiams. Zinkoxyd 1372. — C. Chlorzink-Ammoniak mit Osmiumchlorid 1372. — D. Osmiams. Zinkoxyd-Ammoniak 1372.
Osmium und Kadmium: A. Chlorkadmium-Ammoniak mit Osmiumchlorid 1373.
Osmium und Zinn: 1373.
Osmium und Blei: A. Osmiams. Bleioxyd 1373. — B. Osmiams. Bleioxyd mit Chlorblei 1373.
Osmium und Kupfer: A. Osmiumkupfer 1373. — B. Kupferchlorid-Ammoniak mit Osmiumchlorid 1373.
Osmium und Quecksilber: A. Osmiumamalgam 1373. — B. Chlorosmiumquecksilber 1374. — C. Osmiams. Quecksilberoxydul 1374. — D. Osmiams. Quecksilberoxyd 1374. — E. Osmiams. Oxydimercuriammoniumoxyd? 1374.
Osmium und Silber: A. Silberosmiumchlorid 1374. — B. Osmiams. Silberoxyd 1374. — C. Chlorsilber-Ammoniak mit Osmiumchlorid 1375.
Osmium und Gold: Osmiumgold 1375.
Osmium und Iridium: A. Osmiumiridium 1375. — B. Kalium-Osmiumiridiumchlorid 1376.
Berichtigungen und Ergänzungen 1377 bis 1388.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei in Darmstadt.

ZWEI UND DREISSIGSTES KAPITEL.

ZINK.

BERGMAN. De mineris Zinci. *Opusc.* 2, 209.
DE LASONNE. *Crell chem. Journ.* 3, 165 u. 5, 59.
A. VOGEL. *Schw.* 11, 408.
SCHINDLER. *Mag. Pharm.* 31, 167; 36, 43.
WACKENRODER. *Ann. Pharm.* 10, 63; 11, 151; 42, 348. — *N. Br. Arch.* 16, 133.
KANE. *Ann. Chim. Phys.* 72, 290.
KÜHN. *Jahrb. d. Chem. u. Pharm.* 1830, 300.
BOLLEY. *Ann. Pharm.* 95, 294; *J. B.* 1855, 386.
JULIEN. *Ann. min.* [5] 16, 477.
FUCHS. *Rapports du jury international de l'expos. univ. de 1867*, Paris 1868, 5, 627.

Spiauter.

Geschichte. Der Galmei, *Cadmia,* nicht das reine Metall, war schon de alten Griechen, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. PARACELSUS erwähnt zuerst des Zinks, welches, schon seit längerer Zeit aus dem Morgenlande zu uns gebracht, erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa dargestellt wird, im Großen zuerst 1807 zu Lüttich.

Vorkommen. Nach BECKER (*Jahrb. Min.* 1857, 698) und PHIPSON (*Compt. rend.* 55, 218) findet sich gediegen Zink bei Victoria in Australien. Als Zinkoxyd; als kohlens. Zinkoxyd; als Schwefelzink; als schwefels. Zinkoxyd; als Thonerde-Zinkoxyd; als kiesels. und arsens. Zinkoxyd; als Eisenoxyd-Zinkoxyd und als kohlens. Kupferzinkoxyd. In den Fahlerzen steigt der Zinkgehalt bis auf 7 Proc. — In Rheinpreußen wächst auf zinkhaltigen Erde *Viola calaminaria,* deren Asche Zink hält. BRAUN (*Pogg.* 92, 175; *J. B.* 1854, 358). — Die Asche einer wahrscheinlich von Berwick stammenden schottischen Steinkohle hielt 2,03 Proc. ZnO, 1,42 CdO, 7,01 TiO^2, 1,38 NiO, außerdem SiO^2, SO^3, Cl, Fe^2O^3, K^2O und Na^2O. RICHARDSON (*J. B.* 1847 u. 1848, 1120).

Darstellung. 1. Man erhitzt natürliches kohlens. oder kiesels. Zinkoxyd, durch vorhergehendes Rösten von Kohlensäure und Wasser befreit, oder Zinkoxyd, welches durch längeres Rösten des Schwefelzinks erhalten worden ist, oder Zinkoxyd, welches sich beim Schmelzen anderer Erze im oberen Theil des Schachtofens sublimirt hat, mit ungefähr $^1/_8$ Kohlenpulver gemengt, in thönernen oder eisernen Retorten oder retortenartigen Gefäßen bis zum schwachen Weißglühen, wo das reducirte und verdampfende Zink sich im kälteren Theil des Apparats verdichtet. — Nach schlesischer Methode erhitzt man das Gemenge von Zinkoxyd und Kohle oder Kokes in Muffeln, von welchen 30 bis 40, die 1500 bis 2000 Kilogr. Erz enthalten, in einem Ofen liegen. Das sich entwickelnde Gemenge von Kohlenoxyd und Zinkdampf geht aus dem oberen vorderen Theile der Muffel durch einen knieförmigen, erst horizontalen, dann nach unten gerichteten Kanal, aus dessen unterer Oeffnung das verdichtete Zink herabtröpfelt. Mit dem Kohlenoxyd entweicht ein Theil des Zinkdampfes nebst Kadmiumdampf unverdichtet, und verbrennt an der Luft zu den *schlesischen Zinkblumen.* — Im Lüttich'schen dienen thönerne Röhren, von welchen bis 70, in einem Ofen gelagert, etwa 1200 Kilogr. Erz halten. Das sich in ihrem vorderen Ende verdichtende Zink wird in flüssigem Zustande von Zeit zu Zeit herausgekratzt. Oft

werden beide Methoden gemeinschaftlich angewandt, indem über die schlesischen Muffeln eine oder mehrere Reihen lüttichsche Röhren gelagert werden. — In England arbeitet man abwechselnd nach beiden Systemen; doch werden die kieselhaltigen Erze vorzüglich nach der schlesischen Methode ausgebeutet. — 2. Bei Goslar wird das Zink beim Ausschmelzen zinkischer Bleierze gelegentlich erhalten; hier verdichten sich die Zinkdämpfe oberhalb des Schmelzraums, und fließen auf einer geneigten Schieferplatte, dem *Zinkstuhl*, aus dem Schachtofen ab. — Das gewonnene Zink wird in eisernen Kesseln geschmolzen und in Tafeln gegossen. — 3. Das Erz wird in einem Schachtofen mit Kohle reducirt, die Verbrennung durch ein Gebläse unterhalten; nach Abschluß der Gicht entweichen die Gase und Dämpfe entweder durch kalt gehaltene Kanäle, worin das reducirte Zink sich verdichtet, Lesoinne (*Dingl.* 138, 275; *J. B.* 1855, 848), oder die Dämpfe werden durch eine mehrere Meter hohe Schicht von weißglühender Kohle getrieben, wodurch die Kohlensäure und Wasserdämpfe, welche das Zink wieder oxydiren würden, zerstört werden, während sich das Zink in einem Condensator ansammelt. A. Müller (*Rép. chim. appl.* 4, 381; *J. B.* 1862, 651. — *Dingl.* 171, 203). Nach Swindels (*Chem. Gaz.* 1851, 420; *J. B.* 1851, 679) Vorschlag röstet man Zinkblende mit Kochsalz im Oxydationsfeuer, laugt das entstandene schwefels. Natron, Eisenchlorid und Chlorzink mit Wasser aus, fällt nach Abscheidung des schwefels. Natrons die Metalloxyde mit Kalk und behandelt sie nach 1.

Das käufliche Zink kann Kohle, Schwefel, Mangan, Arsen (vgl. Schäuffele, *J. chim. méd.* [3] 6, 173; *J. B.* 1850, 320), Antimon, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer halten. Im Freiberger Zink, und bis jetzt nur in diesem, wurde Indium gefunden.

S. die Analysen von Wittstein (*Repert.* 55, 193), Jacquelain (*Compt. rend.* 14, 636; *J. pr. Chem.* 26, 298), Elliot u. Storer (*Sill. Am. J.* [2] 31, 142; *Chem. Centr.* 1860, 932). — Kupfer fanden Elliot u. Storer nur ein Mal (0,130 Proc.), Schwefel in äußerst geringer Menge in allen Zinksorten, Arsen durchaus nicht in allen. — Die Kohle findet sich im Zink als Kohlensplitter, Wackenroder (ein Kohlenstoffzink giebt es nicht, Elliot u. Storer); nach Gren, Berzelius und Schindler als Kohlenstoffzink. Ostindisches Zink hält nur 0,43 Proc. Blei und 0,24 Proc. Eisen. Bonnet. Schlesisches Zink hält viel Kadmium. Wackenroder. Jansen. In käuflichem Zinkstaub von der Rostberger Hütte fand Aldendorf (*Pogg.* 128, 466; *J. B.* 1866, 219) 39,99 Zn, 2,47 Pb, 4,09 Cd, 49,76 ZnO, 3,29 $Zn.O^2.CO$, 0,39 Unlösliches. — Beim Auflösen des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure bleibt ein schwarzes Pulver. Dieses beträgt nach Wackenroder beim schlesischen Zink 2 Proc., und besteht aus Schwefelblei und Kohlensplittern; nach A. Vogel aus Kohle, Schwefel, Blei und Eisen; nach Jacquelain aus Kohle, Blei und Eisen; nach Rodwell aus schwefels. Blei, Bleisuboxyd, 0,5 Proc. Kohle und einer Spur Eisen. — G. Barruel erhielt durch Reduction des beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure bleibenden Pulvers im Kohlentiegel eine Legirung, welche 58,6 Proc. Zink, 34,5 Blei, 5,5 Schwefel und Spuren von Eisen und Mangan enthielt.

Reinigung. 1. Man destillirt das Zink 1- oder 2-mal in einem irdenen oder eisernen Tiegel, in dessen Boden eine oben und unten offene, bis in den oberen Theil desselben ragende Röhre eingekittet ist. Die ersten Portionen, welche Kadmium und Arsen, und die letztere, welche die weniger flüchtigen Metalle enthalten, werden nicht mitgenommen. — Wittstein (*Repert.* 61, 220) bringt in eine nicht beschlagene hessische Retorte (von 700 bis 800 Ccm.) vier Pfund zerkleinertes Zink, erhitzt sie allmählich in einem mit 6 Fuß hohem Dom versehenen Windofen, und kratzt, sobald nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden die Destillation beginnt, mittelst eines gekrümmten Eisendraths das im Retortenhalse verdichtete, noch flüssige Zink in eine darunter stehende, mit Wasser gefüllte Schale. Bei nicht fleißigem Auskratzen verstopft sich der Hals mit festem Zink; ist der Hals zu kurz, so verbrennt Zink. So erhält man $3^1/_4$ Pfund destillirtes Zink, noch Kadmium haltend; in der Retorte bleibt ein grüngelbes Pulver. — Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 199) destillirt das Zink in einem Strom reinen und trocknen Wasserstoffs. Die Destillation bewirkt jedoch keine vollständige Reinigung,

besonders nicht von den flüchtigeren Metallen, wie Kadmium, Arsen, Antimon und Blei, und nach Berzelius und Dulong *(Ann. Chim. Phys.* 15, 388) enthält das destillirte Zink dieselben Unreinigkeiten wie zuvor.

2. Man granulirt käufliches Zink möglichst fein, schichtet 1 Th. desselben mit 1/4 Th. Salpeter in einem Tiegel, so daß sich zu oberst und zu unterst etwas überschüssiger Salpeter befindet, und erhitzt bis zur lebhaften Entzündung, worauf man den Tiegel herausnimmt, die Schlacke abhebt und das Zink ausgießt. Dasselbe ist frei von Arsen und Eisen. Meillet *(J. Pharm.* 27, 625).

3. Um völlig reines Zink zu erhalten, hat man völlig gereinigtes Zinkoxyd mit Kienruß (oder Kohle) in einer Retorte zu destilliren und es von der etwa beigemischten Kohle durch nochmalige Destillation zu befreien. Doch bietet diese Destillation im Kleinen viele Schwierigkeiten dar.

4. Kohlefreies, aber bleihaltiges Zink (zur Entwicklung von Wasserstoff) bereitet Stas durch Zusammenschmelzen von käuflichem Zink mit 5 Proc. Bleiglätte.

5. Zur Reinigung von arsenhaltigem Zink schichtet Gunning das granulirte Metall mit Lagen einer Mischung von gepulvertem Schwefel und Soda in einem Tiegel, schmilzt und rührt um, bis eine abgewaschene Probe sich arsenfrei zeigt *(J. B.* 1868, 238). Schon Bonnet und Schwake (*Ann. Pharm.* 9, 184) empfahlen Schmelzen mit reinem oder fetthaltigem Schwefel.

Prüfung. Der sich beim Auflösen in verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoff darf in Lösungen von Blei-, Silber- oder Goldsalzen keine Fällungen bewirken (Schwefel oder Arsen); er darf keine Arsenflecken geben und, durch eine glühende Röhre geleitet, kein Arsen absetzen (vergl. Arsen); rauchende Salpetersäure, durch welche das Gas geleitet wurde, muß auf dem Wasserbade völlig verdunsten; Schwefel, Arsen oder Antimon würden als Säuren zurückbleiben. — Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure darf kein Rückstand bleiben. Die erhaltene schwefels. Lösung, mit Schwefelsäure übersättigt, darf mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (Kadmium, Kupfer, Zinn). Zink, in dieselbe gebracht, darf daraus kein Metall niederschlagen (Kadmium, Zinn, Kupfer). Der Niederschlag, welchen in der schwefels. Lösung Kali erzeugt, muß sich in einem Ueberschuß desselben vollständig wieder lösen (Eisenoxyd, Kupferoxyd und Kadmiumoxyd würden zurückbleiben). Die Lösung des Zinks in Salpetersalzsäure darf Chlorbarium nicht fällen.

Eigenschaften. Gießt man das eben flüssig gewordene, nicht überhitzte Metall auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters (eines Pappkästchens) aus und läßt den flüssigen Antheil von dem erstarrten abtropfen, so erhält man flache, vollkommen ausgebildete, senkrecht auf die Hauptaxe spaltbare, hexagonale Pyramiden von 6 bis 7 Mm. Kantenlänge. Stolba *(J. pr. Chem.* 89, 122 u. 96, 178; *J. B.* 1863, 236 u. 1865, 161). Krystallisirt in langen regelmäßig sechsseitigen Säulen. Nöggerath *(Pogg.* 39, 324). — Zink, welches 3 bis 4 Procent Eisen enthielt, fanden Laurent u. Holms (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333) in den Rissen der irdenen Röhren, worin es destillirt wurde, in rhombischen Säulen angeschossen. Nach dem Auflösen der Zinkplatten in den galvan. Apparaten bleiben gerade rhombische Prismen aus einem blei-, kupfer- und eisenhaltigen Zink bestehend, zurück. Warren de la Rue *(Phil. Mag.* 27, 270). Zink, durch Destillation im Wasserstoffstrom erhalten, krystallisirt nach Nicklès *(Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 37; *J. B.* 1847 u. 1848, 434) in wohlausgebildeten Pentagonaldodekaedern, welche indessen nach G. Rose Aggregate vieler kleiner Krystallindividuen sind, den beim Schmelzen des Buntbleierzes vor dem Löthrohr entstehenden Polyedern analog *(Berl. Akad. Ber.* 1852, 26; *J. B.* 1852, 390). An Zinkkrystallen aus der Zinkhütte von Altenberg bei Aachen fand G. Rose *(Pogg.* 83, 126; *J. B.* 1850, 25) hexagonale Prismen in Combination mit der Basis; die Combinationskanten abgestumpft. Neigung der Abstumpfungsflächen zur Basis = 110°35′ bis 111°50′; Spaltungsflächen vollkommen parallel der Basis und noch andere nicht zu bestimmende. An anderen krystallischen Stücken ließ sich durch Streifung auf den Hauptspaltungsflächen die Spaltung entsprechend den Flächen eines Rhomboeders erkennen. Später schließt G. Rose *(Pogg.* 107, 448; *J. B.* 1859, 195) nach Beobachtungen an kryst. Messing, daß (kupferhaltiges) Zink auch regulär krystallisiren könne. Auch Storer

(*Mem. of the Amer. Acad. New Ser.* 8, 27; *Chem. Centr.* 1861, 279) fand, daß Kupfer-Zinklegirungen (von reinem Kupfer bis zu solchen, die nur 30 Proc. Kupfer enthielten) sämmtlich regulär krystallisirten in oktaedrischen, theilweise verzerrten Formen. Bei Darstellung eines natriumarmen Zinknatriums bildeten sich scharf ausgebildete Würfel (90°), die 96 Proc. Zink enthielten. Rieth u. Beilstein (*Ann. Pharm.* 126, 248). Cooke fand, daß Zink und Arsen in Oktaedern zusammenkrystallisiren (*Sill. Am. J.* [2] 31, 191). — Bis fast zum Glühen erhitzt, erstarrt das Zink mit großblättrigem, gerade zum Schmelzen erhitzt, mit kleinkörnigem Gefüge. Bolley. — Mittelmäßig hart, läßt sich schwierig feilen, giebt, nach dem Schmelzen gebogen, ein schwächeres Geräusch als Zinn. Zerspringt bei zu heftigen Hammerschlägen nach der Richtung der Blätterdurchgänge; läßt sich durch behutsamen Druck, wobei es sein krystallisches Gefüge verliert, völlig ductil machen, und dann in dünne Platten und in Drath ausdehnen. Zeigt nach Hobson u. Sylvester (*Gilb.* 24, 404) die größte Streck- und Dehnbarkeit bei 100 bis 150°, ist dagegen bei 205° so spröde, daß man es in einem Mörser zu Pulver stoßen kann. Daher wird das in Tafelform gegossene Zink, in einer kochenden Salzlösung erhitzt, in das Walzwerk gebracht, um Zinkblech zu erhalten. Will man es dagegen pulvern, so gießt man es geschmolzen in einen stark erwärmten Tiegel, und reibt die flüssige Masse mit einer eisernen Keule bis zum Erstarren stark durch einander. Böttger (*Ann. Pharm.* 34, 85). Das bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesene Zink ist erheblich dehnbarer als das, welches bis fast zum Glühen erhitzt war. Bolley. — Spec. Gew. des nach dem Schmelzen erstarrten käuflichen 6,861 Brisson, des gereinigten 6,9154 Karsten; des gewalzten käuflichen 7,1908 Brisson, 7,03 bis 7,20 Bolley. Das Zink ist bläulich grauweiß, stark glänzend. Es schmilzt nach Black bei 260°, nach Morveau bei 374°, nach Daniell bei 412°, nach Person bei 433°,3 des Quecksilberthermometers, 415°,3 des Luftthermometers. Beim Erstarren nach dem Schmelzen zieht es sich stark zusammen. Marx. Siedet bei 1040° Deville u. Troost, bei 891° Becquerel (vergl. *J. B.* 1863, 25, 26).

Das Zink ist zweiwerthig. — Atomgewicht = 65. A. Erdmann (*Berz. Jahresber.* 24, 131) fand durch Oxydation von Zink zu Zinkoxyd mit Hülfe von Salpetersäure das Atomgewicht bei 4 Versuchen (für O = 16) im Max. zu 65,11, im Min. zu 65,0. Frühere Versuche hatten ergeben 65,56 Gay-Lussac, 65,58 Berzelius, 66,24 Jacquelain (*Berz. Jahresber.* 22, 125; 24, 130), 66,0 Favre.

Verbindungen des Zinks.

Zink und Sauerstoff.

A. *Zinksuboxyd?* — Das Zink überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft mit einer dünnen grauen Haut, welche die weitere Oxydation abhält; eben schmelzendes Zink oxydirt sich noch schneller zu einem grauen Pulver, welches jedoch bald zu weißem Oxyd wird. — Berzelius sieht diese graue Materie als ein Suboxyd an, Proust, Davy und A. Vogel betrachten sie als ein Gemenge von Metall und Oxyd.

B. *Zinkoxyd.* ZnO.

Das *Rothzinkerz*, der *Zinkit*, ist ein Gemenge von 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Manganoxydoxydul. Rothzinkerz von der Franklinhütte enthält nur Spuren von Mangan. Whitney (*Pogg.* 71, 169). Hayes (*Dana's System of Miner.* 5. Ed. 135). Blake (*Sill. Am. J.* [2] 31, 371). Der Letztere fand in einer Probe 99,47 Proc. ZnO, 0,68 Proc. Mn^2O^3. Kryst. Zinkoxyd kommt nicht selten als Hüttenproduct vor.

Bildung. 1. Zink, bis zum Glühen an der Luft erhitzt, verbrennt mit blendender, bläulicher und grünlicher Flamme zu Zinkoxyd, welches theils

im Tiegel bleibt, theils sich erhebt, und dann in großen Flocken niederfällt; *Zinkblumen*, *Flores Zinci*, *Lana philosophica*, *Nihilum album*. Wenn es einmal brennt, so fährt es auch nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer zu brennen fort, bis es völlig in Oxyd verwandelt ist, wenn man beständig umrührt und das gebildete Oxyd beseitigt. Sementini. Nur gerade bis zum Schmelzen erhitztes Zink verwandelt sich an der Luft allmählich erst in Suboxyd, dann in Oxyd. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Zink in trockner Luft blank. Bei Gegenwart von Wasser bildet es Oxydhydrat, und, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist, gewässertes basisch-kohlens. Salz. Von einem Zinkdach in München wurden binnen 27 Jahren 8,4 Gr. per Quadratfuß oxydirt und davon nahezu die Hälfte von Atmosphärilien fortgeführt. Die oxydirte Haut war nur 0,01 Mm. dick. Pettenkofer (*J. B.* 1856, 788). Vergl. Bolzano (*Dingl.* 173, 107). — Zink unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, welche von Kohlensäure befreite Luft enthält, wird bethauet, und läuft durch Bildung von Oxydhydrat weißgrau an. Befindet sich jedoch unter derselben Glocke, aber nicht in Berührung mit dem Zink, ein Stück angelaufenen Bleies, so setzen sich blos auf dieses Wassertropfen ab, nicht auf das Zink, welches daher blank bleibt. Unter Wasser, welches mit kohlensäurefreier Luft in Berührung ist, bedeckt sich das Zink mit Oxydhydrat, 7 Proc. Wasser haltend. Ist das Zink feuchter Luft dargeboten, welche Kohlensäure hält, z. B. der freien Luft, so überzieht es sich mit gewässertem basisch-kohlens. Zinkoxyd. Dasselbe Salz bildet sich, wenn das Zink unter Wasser der Luft ausgesetzt wird. v. Bonsdorff (*Pogg.* 42, 325). Nach Calvert u. Johnson (*Chem. News* 11, 171; *J. B.* 1856, 788) giebt 1 Quadratmeter Zink in 1 Monat an 100 Liter Meerwasser 5,66 Grm. ab, 1 Quadratmeter verzinktes Eisen nur 1,12. In der See ist die Wirkung des mechanischen Angriffs wegen weit bedeutender. — Zink unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, wird grau und bildet dann weiße glänzende Blättchen von kohlens. Zinkoxyd; das Wasser hält kein Zink gelöst. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 14, 107). Vergl. Langlois (*J. Pharm.* [4] 2, 320). — Es mögen hier noch folgende merkwürdige Beobachtungen v. Bonsdorff's Platz finden: Jedesmal, wenn sich unter einer lufthaltenden mit Wasser gesperrten Glocke 2 Metalle, welche sich nicht berühren, befinden, so wird blos das oxydirbarere bethauet, und in Folge dessen oxydirt, z. B. Arsen oder Blei, neben Kupfer oder Silber in der feuchten Luft befindlich. (Ist Kupfer oder Silber allein in der Glocke, so wird es bethauet.) Umgekehrt verhält es sich, wenn sich die Metalle berühren. Ist Kupfer mit Zink in Berührung, so wird blos das Kupfer bethauet, ist es mit Silber in Berührung, blos das Silber. — 3. Das Zink zersetzt nicht das reine Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, aber in der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis. — Mit ausgekochtem Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen, bleibt das Zink Jahre lang blank. v. Bonsdorff, Boutigny (*Ann. d'Hyg. publ.* 17, 290). Selbst beim Kochen zersetzt es nicht das reine Wasser; und selbst mit Kupfer in Berührung zersetzt es nicht merklich das reine, nur das salzhaltige Wasser. J. Davy (*N. Edinb. Phil. J.* 17, 47). Nach Cooke (*Sill. Am. J.* [2] 18, 219; *J. B.* 1854, 359) zersetzt Zink kochendes Wasser. — Leitet man Wasserdampf über schwach glühendes Zink, so setzen sich unter Wasserstoffentwicklung kleine Krystalle von Zinkoxyd auf das Metall; glüht dasselbe stark, so sublimirt sich das Oxyd in kleinen glänzenden Krystallen an die Röhre. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 350). Vergl. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 43, 477). — Alle Säuren, welche ihren Sauerstoff fester halten, auch schwache, entwickeln mit Wasser und Zink Wasserstoff. Je reiner das Zink, desto langsamer löst es sich in verdünnten Säuren, außer wenn es mit Platin oder einem anderen elektronegativen Metalle in Berührung ist. Millon (*Pogg.* 66, 449). Wenige Tropfen Quecksilberchloridlösung verzögern jedoch die Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure ungemein, nicht aber die in Essigsäure. H. Rose. — Die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche sind von großem Einfluß. Zink, stärker oder schwächer erhitzt und schneller oder langsamer abgekühlt, löst sich mit sehr verschiedener Leichtigkeit in Säuren. Bolley. Bei polirtem oder amalgamirtem Zink bildet sich ein schützender Ueberzug von an der Oberfläche adhärirenden Wasserstoffbläschen. d'Almeida (*Instit.* 1861, 58). — In wässrigen Alkalien erfolgt die Wasserzersetzung langsamer, als in wässrigen Säuren. — Von Chlor-

natriumlösung wird Zink unter Entwicklung von Wasserstoff, Bildung von Chlorzinknatrium und Abscheidung von Zinkoxyd angegriffen. SIERSCH (*Wien. Akad. Ber.* 55 [2. Abth.], 97; *J. B.* 1867, 257). — 4. Das glühende Zink verwandelt Kohlensäure in Kohlenoxyd, und giebt mit Phosphorsäure ein Gemenge von Phosphorzink und phosphors. Zinkoxyd. Auf nassem Wege zersetzt es die schweflige Säure, die concentrirte Schwefelsäure (beim Erwärmen), die Selen-, Chlor-, Salpeter-, Molybdän- und Arsensäure. Es scheidet auf nassem Wege aus den in Säuren gelösten Oxyden des Arsens, Antimons, Tellurs, Wismuths, Kadmiums, Indiums, Zinns, Bleis, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Golds, Platins, Palladiums, Rhodiums, Iridiums und Osmiums die Metalle aus, während es selbst sich löst; den in Säuren gelösten oder vertheilten höheren Oxyden des Titans, Wolframs, Molybdäns, Chroms, Vanadins, Urans, Mangans und Eisens entzieht es einen Theil ihres Sauerstoffs. — 5. Das Hydrat, die kohlens. und schwefels. Salze lassen bei starker Glühhitze Zinkoxyd.

Darstellung. 1. Man erhitzt Zink in einem schief im Ofen liegenden geräumigen Tiegel bis zum Verbrennen, erneuert öfters seine Oberfläche, holt von Zeit zu Zeit das sich wollig ansetzende Oxyd aus dem Tiegel heraus, und befreit es durch Zerreiben in Wasser und Schlämmen von den beigemengten Zinkkörnern. So erhält man die eigentlichen *Flores Zinci*, welche, wenn sie aus käuflichem Zink bereitet wurden, das Oxyd der dasselbe verunreinigenden Metalle beigemengt enthalten. Daher empfiehlt WITTSTEIN das durch Destillation gereinigte Zink. Ueber die Fabrikation im Großen s. *Handwörterbuch d. Chemie* 1865, 9, 962; *Bull. soc. d'encour.* Mai 1859 u. Aug. 1864. — 2. Direct aus den ärmeren Erzen gewinnt man Zinkweiß durch Reduction mit Anthracit im Gebläseofen und Verbrennung der entweichenden Dämpfe. DARLINGTON (*Chem. Centr.* 1863, 957). — 3. Man stellt schwefels. Zinkoxyd (oder ein anderes lösliches Zinksalz) in reinem Zustande dar, fällt hieraus durch kohlens. Alkali kohlens. Zinkoxyd und glüht dieses nach völligem Auswaschen und Trocknen. — a. *Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds.* Hierzu läßt sich der käufliche Zinkvitriol, weil er schwefels. Bittererde zu enthalten pflegt, nicht anwenden, sondern es dient hierzu das durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Salz. Da das englische Vitriolöl öfters Kalk und das rauchende Thonerde hält, so ist hierzu das rectificirte vorzuziehen. Die Lösung kann enthalten: Arsen, Kadmium, Zinn, Blei (höchstens eine Spur, weil das schwefels. Bleioxyd fast unlöslich ist), Kupfer, Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt. Die Menge des gelösten Eisens beträgt nach WACKENRODER weniger, wenn man die verdünnte Schwefelsäure in der Kälte einwirken läßt. Indem man die Lösung so lange mit freier Schwefelsäure versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser keinen weißen Niederschlag (von Schwefelzink) mehr erzeugt, sie hierauf mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinstellt, werden Arsen, Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer als Schwefelmetalle völlig gefällt. Man decantirt und filtrirt ohne Auswaschen, damit sich von den gefällten Metallen nichts wieder löse, und entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Aufkochen der Flüssigkeit. — Wenn man die Lösung des schwefels. Zinks längere Zeit mit Zink kalt oder warm hinstellt, oder längere Zeit kocht, werden Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer metallisch gefällt, DULK (*Berl. Jahrb.* 24, 2, 74), HORST (*Br. Arch.* 7, 75), WACKENRODER, doch ist es immer nöthig, eine Probe der so gereinigten Flüssigkeit, mit Schwefelsäure übersättigt, mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinzustellen; wenn hier ein Niederschlag entsteht, so ist die sämmtliche Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

Es bleibt nur noch das etwa vorhandene Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan zu entfernen. Zur Darstellung reinen Zinkvitriols befreit man denselben zuerst durch

Umkrystallisiren von einem Theil dieser Metalle, so wie von der überschüssigen Säure. Hierauf löst man die Krystalle wieder in Wasser, schlägt aus $^1/_{10}$ der Lösung durch kohlens. Natron kohlens. Zinkoxyd nieder, vertheilt dieses nach gutem Auswaschen in der übrigen Lösung, und leitet unter Schütteln Chlorgas hindurch, bis ein großer Theil des kohlens. Zinkoxyds gelöst ist, und das übrige vom gefällten Eisenoxyd und Mangan-, Kobalt- und Nickel-Hyperoxyd eine bräunliche Farbe angenommen hat. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit unter öfterem Schütteln in der Wärme filtrirt man, versetzt mit wenig Schwefelsäure, weil basisches Salz gebildet wurde, dampft zum Krystallisiren ab, und befreit die Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden Chlorzink. — Aehnliche Vorschriften geben VELTZMANN (*Berl. Jahrb.* 29, 1, 59), SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 26, 74), BONNET (*Ann. Pharm.* 9, 165). — Will man dagegen reines Zinkoxyd aus der Lösung gewinnen, so versetzt man dieselbe nach GRBVE (*Br. Arch.* 22, 40) und WACKENRODER mit so viel kohlens. Natron, daß ein starker Niederschlag entsteht, leitet Chlorgas unter Schütteln durch, bis der Niederschlag zum größern Theil gelöst ist, und filtrirt. — Oder man fügt zu der Lösung Chlornatron, dann nach 24 Stunden behutsam kohlens. Natron, bis der Niederschlag rein weiß zu werden beginnt. JANSEN (*Mag. Pharm.* 26, 74), HERBERGER (*Repert.* 48, 382), FREDERKING (*Repert.* 56, 72). Das Chlornatron muß aus kohlens. Natron und Chlorgas dargestellt werden, nicht aus kohlens. Natron und Chlorkalk, weil es sonst Kalk enthalten kann. — Vorschriften, welche vorzüglich die Abscheidung des Eisens bezwecken, geben MARTIUS (*Repert.* 41, 203), CLAMOR MARQUART (*Ann. Pharm.* 7, 20), TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1823, 1), BUCHOLZ (*Pharm. Boruss.*), ARTUS (*J. pr. Chem.* 26, 508), WITTSTEIN (*Repert.* 65, 218), WALCKER (*Ann. Pharm.* 4, 84). Die Lösung von 1 Th. Zinkvitriol in 20 Th. Wasser mit frischgeglühter Holzkohle unter öfterem Schütteln 5 Tage hingestellt, setzt an dieselbe alles Eisen ab. STICKEL. WITTSTEIN.

DEFERRE (*J. Pharm.* 5, 70) löst 125 Th. Zink in 500 Th. Salzsäure, setzt 8 Th. Salpetersäure hinzu und erwärmt, um das Eisen zu oxydiren, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, läßt die Lösung 24 Stunden in Berührung mit kohlens. Kalk und filtrirt. Zum Filtrat wird allmählich verdünntes Ammoniak gesetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet. Die Flüssigkeit hält nur wenig Zinkoxyd zurück und der Niederschlag enthält nach vollständigem Auswaschen kaum Spuren von etwas Anderem.

b. *Fällung der gereinigten Zinklösung.* Man bringt die Lösung von 9 Th. krystallisirtem kohlens. Natron zum Kochen und läßt hierzu die Lösung von 2 Th. Zink unter beständigem Umrühren in einem dünnen Strahl fließen. Der Niederschlag ist leicht zu waschen und frei von Natron, wenn man während des Mischens anhaltend gekocht hat. SCHINDLER. Durch Kochen nach der Fällung befreit man zwar den Niederschlag dem größern Theile nach von mit niedergerissenem Natron und Schwefelsäure, aber nicht von allem. WACKENRODER. Setzt man das kohlens. Natron zu der kochenden Zinkvitriollösung, so wird leicht basisches, später schwer zu reinigendes Salz gebildet. — Die Fällung durch ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron ist unpassend; bei zu wenig fällt ein basisches Salz nieder, bei mehr ist demselben leicht ein Alkalisalz beigemischt, und bei noch mehr löst sich der Niederschlag wieder. — Das Auswaschen des gefällten kohlens. Zinkoxyds wird zuerst theils durch Absitzenlassen und Decantiren, theils durch Auspressen bewirkt. — Der getrocknete Niederschlag wird im bedeckten irdenen Tiegel oder in einem Glaskolben, MOHR, gelinde geglüht. — Am reinsten möchte das Zinkoxyd erhalten werden durch Fällen des reinen salpeters. Zinkoxyds mit kohlens. Ammoniak und Glühen des Niederschlags.

4. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. schwefels. Zinkoxyd und 1 Th. calcinirter Soda und laugt die Masse mit Wasser aus. BRUNNER (*Dingl. J.* 150, 376). — 5. Krystallisirtes Zinkoxyd wird erhalten durch Erhitzen von Chlorzink in einem Strom Wasserdampf, DAUBRÉE (*Compt. rend* 39, 153), oder von Zinkoxyd in einem langsamen Wasserstoffstrom (s. Zersetzungen des Zinkoxyds), oder (in hexagonalen Prismen) beim Weißglühen des geglühten Oxyds im Sauerstoffstrom. SIDOT (*Compt. rend.* 69, 202).

Prüfung des Zinkoxyds. Das nach (1) bereitete muß weiß sein, das nach (3) bereitete weiß mit einem schwachen Stich ins Citronengelbe. Bräunlichweiße Färbung deutet auf fremde Metalloxyde; rein weiße Farbe und größere Dichte des Oxyds (3) deutet auf Schwefelsäure, Chlor und Natron. — 1. *Metallisches Zink.* Wasserstoff-

entwicklung beim Auflösen in Säuren. — 2. *Schwefelsäure* oder *Chlor*. Die salpeters. Lösung des Oxyds trübt Chlorbarium oder salpeters. Silberoxyd. — 3. *Natron*. Durch Wasser ausziehbar, zum Theil in Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure. — 4. *Kalk* und *Bittererde*. Die salzs. Lösung des Oxyds, mit Schwefelammonium gefällt und filtrirt, liefert beim Abdampfen und Glühen Chlorcalcium oder Bittererde. — 5. *Kieselerde*. Wenn zur Fällung Pottasche gebraucht wurde, oder vom Tiegel. Bleibt beim Auflösen in Salzsäure zurück. — 6. *Manganoxyd*. Aus der essigs. Lösung wird das Zink mit Hydrothion gefällt. Das eingedampfte Filtrat giebt beim Glühen mit kohlens. Natron und Salpeter grüne Färbung. — 7. *Eisenoxyd*. Die Lösung in Salzsäure röthet sich mit Schwefelcyankalium und zeigt die übrigen Reactionen der Eisenoxydsalze. — 8. *Bleioxyd*. Die Lösung des Zinkoxyds in Salpetersäure läßt bei Zusatz von viel Schwefelsäure schwefels. Bleioxyd fallen. — 9. *Kadmium-* und *Kupferoxyd*. Die vom schwefels. Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben oder braunen, weiter zu untersuchenden Niederschlag. — 10. *Nickel-* und *Kobaltoxyd*. Die stark essigs. Lösung wird mit Hydrothion gefällt. Das Filtrat ist auf Nickel und Kobalt zu prüfen mit Cyankalium und Chlornatron, und mit salpetrigs. Kali.

Gelegentlich erhält man sublimirtes, meist unreines Zinkoxyd, als *zinkischen Ofenbruch, Ofengalmei, Cadmia fornacum, Tutia* und, wenn es weißer ist, *Pompholyx* bei der Bereitung des Messings und beim Verschmelzen zinkhaltender Erze im Schachtofen, in dessen Gicht es sich absetzt. Ein von Anthon (*J. pr. Chem.* 9, 4) untersuchter zinkischer Ofenbruch aus einem Eisenhohofen enthielt: Zinkoxyd 74,9, — Kalk 1,7, — Eisenoxyd 13,9, — Blei- und Kadmiumoxyd 0,8, — Kieselerde mit etwas Kobaltoxyd 2,5, — beigemengten Quarz 4,3 (Verlust 1,9). In diesem Ofenbruch findet sich nicht selten krystallisirtes Zinkoxyd. Rammelsberg (*Pogg.* 64, 187), Delesse (*Thèse sur l'emploi de l'anal. chim. dans les recherches de min.*, Paris 1843, 56), Vernon (*Phil. Mag. Ann.* 7, 401), Hausmann (*Studien d. Gött. Bergm. Vereins* 2, 215), Blake (*Sill. Am. J.* [2] 13, 417), G. Rose (*Krystallochem. Mineralsyst.* 1852, 64), Jordan (*Wien. Akad. Ber.* 11, 8), Calvert (*Sill. Am. J.* [2] 23, 185), Mallet (*ebend.* 184), Weber (*Jahrb. Min.* 1859, 82), Miller (*Phil. Mag.* [4] 16, 292), vom Rath (*Pogg.* 122, 406), Fehling (*Handwörterb. d. Chem.* 9, 935). In den Röhren oder Retorten, worin Zink destillirt wurde, fanden krystallisirtes Zinkoxyd: Laurent u. Holms (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333), W. u. T. Herapath (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 42).

Eigenschaften. Der Zinkit ist bis jetzt nur in individualisirten hexagonalen Massen vorgekommen, welche spaltbar sind parallel ∞P und oP. Die freien Krystalle im Ofenbruch zeigen meistens die Combination ∞P.P.oP. Die Polkante von P bestimmte Rose zu 127°40'—43', Schabus (*Wien. Akad. Ber.* 11, 9) zu 127°42'5. Außerdem ist noch beobachtet 5/2P, dessen Polkante = 144°54', G. vom Rath; eine dihexagonale Pyramide mit Polkanten = 161°26' und 147°36', Mittelkante = 117°4'. Miller (*Phil. Mag.* [4] 16, 292) beobachtete noch einige andere Formen, deren Bestimmung zum Theil aber zweifelhaft ist. Vergl. noch Descloiseaux (*Ann. min.* [4] 1, 488), Lewy (*Ann. min.* [4] 4, 517). — Spec. Gew. des krystallisirten 5,600 Boullay, 5,7344 Karsten, 5,61 bis 5,66 Brooks (*Pogg.* 74, 439), 6,0 bis 6,2 Vernon, des sehr reinen Rothzinkerzes von Franklin 5,684 Blake. Dasselbe hatte die Härte 4 bis 4,5. — Das nach (1) bereitete Oxyd erscheint in weißen Flocken, oder nach dem Schlämmen als weißes Pulver; das nach (3) bereitete als ein weißes lockeres Pulver, welches einen schwachen Stich ins Citrongelbe besitzt. Beide färben sich bei jedesmaligem Erhitzen citrongelb. Hierbei wird weder Sauerstoff absorbirt, noch entwickelt. A. Vogel. — Man leitet die gelbliche Färbung, welche das nach (3) erhaltene Oxyd, es mag schwach oder stark geglüht sein, in der Kälte besitzt, bisweilen von fremdartigen Oxyden ab; doch zeigt sie sich auch bei völlig reinem Oxyd und scheint hiernach dem durch Fällung und Glühen bereiteten, wahrscheinlich minder dichten Oxyde wesentlich zuzukommen. — Das kaltgefällte kohlensaure Oxyd giebt beim Glühen ein lockereres Oxyd, als das heißgefällte und wird daher beim Glühen lebhafter citrongelb. — Durch heftiges Glühen auf Platin verliert das Oxyd seinen Stich ins Gelbe. Schindler. Diesel (*Pharm. Centr.* 1851, 958). — Leuchtet stark in der Löthrohr-

flamme und nach dem Glühen noch eine Zeit lang im Dunkeln. Soll sich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigen.

			Proust.	Berzelius. Früher.	Berzelius. Später.	Gay-Lussac.	Jacquelain.	A. Erdmann.
Zn	65	80,25	80	80,39	80,1	80,38	80,534	80,26
O	16	19,75	20	19,61	19,9	19,62	19,466	19,74
ZnO	81	100,00	100	100,00	100,0	100,00	100,000	100,00

Zersetzungen. Durch Kalium bei schwachem Erhitzen, ohne Feuerentwicklung. Durch Kohle in starker Rothglühhitze in Zinkdampf und Kohlenoxyd. Bei Ueberschuß von Zinkoxyd entsteht auch Kohlensäure. Gmelin. Durch Kohlenoxyd schwierig in Zink und Kohlensäure. Dulong, Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222; *Pogg.* 18, 159), Gmelin, A. Müller (*Rep. chim. app.* 4, 381). Durch Wasserstoff sehr schwierig in Metall und Wasser. Despretz, Wackenroder, Gmelin. Hierzu ist ein rascher Gasstrom und enges Rohr zu verwenden. Bei langsamem Gasstrom und weiten Röhren erhält man nur krystallisirtes Zinkoxyd. In beiden Fällen findet wahrscheinlich Reduction statt, aber in letzterem zugleich reciproke Wirkung. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 43, 477). Durch Schwefel in Schwefelzink und schweflige Säure. Durch Chlorgas in der Glühhitze in Zinkchlorid und Sauerstoff. Weber. — Durch eine Batterie von 60 bis 370 Bunsen'schen Elementen wird das Zinkoxyd reducirt. Lapschin u. Tichanowitsch (*N. Petersb. Akad. Bull.* 4, 81; *J. B.* 1861, 50).

C. *Zinkhyperoxyd?* — Von Thenard (*Ann. Chim. Phys.* 9, 55) durch Behandlung des Zinkoxydhydrats mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd bei 0° erhalten. Gallerte, welche schon in der Kälte, noch mehr bei 100°, Sauerstoffgas entwickelt. — Könnte Zinkoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd sein.

Zink und Wasserstoff.

A. *Wasserstoffzink?* — Vergl. B.

B. *Zink-Wasserstoffgas?* — Wurde von Vauquelin erhalten beim Glühen von 4 Th. gerösteter Blende mit 1 Th. Kohlenpulver. — Farblos, leichter als Luft, schwerer als Wasserstoffgas. Riecht schwach widerlich. — Verbrennt an der Luft, durch einen flammenden Körper entzündet, mit bläulich- und gelblichweißer Flamme, bildet weiße Nebel von Zinkoxyd und setzt dabei auch etwas metallisches Zink ab. Verpufft, mit Chlorgas gemengt, durch einen flammenden Körper zu Salzsäure und Chlorzink. — Wird nicht zersetzt durch Salpetersäure und durch leicht desoxydirbare Metallsalze. — Wird nicht vom Wasser absorbirt, vereinigt sich nicht mit Salzbasen. Mit einem —Pol von Zinkamalgam meint Ruhland (*Schw.* 15, 418) durch Elektrolyse ein festes Wasserstoffzink erhalten zu haben. Cameron schließt aus anderen Versuchen, wobei verdünnte Säure auf Zink, oder Schwefelwasserstoff auf Zinknatrium einwirkte, daß diese Verbindung nicht existirt (*J. B.* 1860, 181).

C. *Zinkoxydhydrat.* — a. 1. Zink, in Berührung mit Eisen oder Kupfer unter wässrigem Ammoniak, giebt nach und nach glasglänzende, wasserhelle, luftbeständige Säulen, welche beim Glühen Zinkoxyd lassen. Runge (*Pogg.* 16, 129), Schindler, Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 31; *J. B.* 1847 u. 1848, 435), Cornu (*Bull. soc. chim.* 5, 64; *J. B.* 1863, 236). — 2. Man fällt salpeters. Zinkoxyd durch eine ungenügende Menge von Kali und wäscht den weißen lockeren Niederschlag aus. Bei überschüssigem Kali oder Anwendung von Sulfat oder Chlorid erhält man ein unreines Hydrat. Bonnet.

Nach (1) Krystallform rhombisch. Nadelförm. Krystalle der Combination ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$, P$\breve{\infty}$. — ∞P = 62°20'; P$\breve{\infty}$ = 120°41'. Nicklès. Cornu beobachtete die Form ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$, P und fand den Winkel des Prismas =

62°30', die Neigung von P : P über die Endecke = 119°50'. — Spec. Gew. des nach (1) dargestellten 2,677, NICKLÈS; 3,053 (von welchem?), FILHOL.

		Krystallisirt.	SCHINDLER.	CORNU
ZnO	81	81,82	81,62	82,3
H^2O	18	18,18	18,36	17,7
$Zn.O^2.H^2$	99	100,00	99,98	100,0

b. Reguläre Oktaeder, nach wochenlangem Stehen einer gesättigten Lösung von Zinkoxydhydrat in Natronlauge gebildet. Läßt sich über Chlorcalcium trocknen. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 94, 358). Wahrscheinlich identisch mit den von BECQUEREL (*Pharm. Centr.* 1852, 150) durch Einwirkung von Zink (mit Kupfer in Berührung) auf Kalilauge erhaltenen Reguläroktaedern.

			BÖDEKER.
ZnO	81	69,23	70
2 H^2O	36	30,77	30
$Zn.O^2.H^2,H^2O$	117	100,00	100

Zinksalze. — Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; meistens in Wasser löslich, röthen dann Lackmus und schmecken widrig, herb und etwas eisenhaft; sie wirken brechenerregend. Sie lassen beim Glühen Zinkoxyd, wenn die Säure flüchtig ist; das schwefels. Salz doch nur schwierig. Auf der Kohle mit kohlens. Natron beschlagen sie in der innern Löthrohrflamme die Kohle weiß; mit salpeters. Kobaltoxyd befeuchtet und geglüht, liefern sie einen grünen Rückstand. — Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung des Zinkoxyds in schwachen Säuren, wie Essigsäure, alles Zink als weißes gewässertes Schwefelzink; aus der Lösung in stärkeren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, wenn diese stark vorherrschen, nichts, wenn sie nicht vorherrschen, blos einen Theil. Schwefelammonium fällt alle Zinksalze vollständig; das gefällte Schwefelzink ist in Schwefelammonium, so wie in ätzendem und kohlens. Ammoniak, Kali und Natron nicht, und nur sehr wenig in Essigsäure löslich. — Aetzende Alkalien fällen weißes gallertartiges Zinkoxydhydrat, im Ueberschuß von Ammoniak, Kali und Natron löslich. Die so erhaltene alkalische Lösung wird durch Hydrothion weiß gefällt. Durch sehr viel Wasser verdünnt, wird sie trübe. War sie nicht zu concentrirt, so läßt sie beim Kochen Hydrat fallen. Auch die in Wasser unlöslichen Zinksalze sind in Alkalien löslich. Die in Wasser gelösten Zinksalze geben einen weißen gallertartigen Niederschlag von basisch-kohlens. Zinkoxyd mit kohlens. Ammoniak, im Ueberschusse desselben löslich; mit kohlens. Kali oder Natron einen gleichen, welcher sich aber nicht im Ueberschusse löst, dagegen beim Durchleiten von Chlorgas. Ist die Zinklösung mit Salmiak gemischt, so giebt kohlens. Kali oder Natron erst bei längerem Kochen den Niederschlag. H. ROSE. Zweifach-kohlens. Kali oder Natron fällt die Zinksalze unter reichlicher Kohlensäureentwicklung. — Die Zinksalze werden nicht durch kohlens. Kalk gefällt. FUCHS (*Schw.* 62, 191); sie werden nicht in der Kälte, aber völlig in der Siedhitze durch kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde zersetzt. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphors. Natron giebt einen weißen Niederschlag. Oxalsäure schlägt das Zink als weißes oxals. Zinkoxyd, und zwar nach THOMSON vollständig nieder. Bei großer Verdünnung trübt sich das Gemisch erst nach einiger Zeit. H. ROSE. Auch Zinksalze mit überschüssiger Säure geben bei hinreichender Verdünnung einen Niederschlag. WACKENRODER. — Die Zinksalze geben mit Ferrocyankalium einen weißen gallertartigen, und mit Ferridcyankalium einen gelbrothen Niederschlag, welche beide in Salzsäure lös-

lich sind, der erstere doch nur schwierig. Cyankalium giebt einen weißen Niederschlag von Cyanzink, in einem Ueberschuß von Cyankalium löslich. — Schwere Metalle fällen nicht die Zinksalze. Die in Wasser unlöslichen Zinksalze lösen sich in Salzsäure und in heißem wässrigen Salmiak.

Zink und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoffzink?* — Fast alles käufliche Zink hält Kohle. — Das beim Destilliren des Cyanzinks bleibende schwarze, auf glühenden Kohlen mit Flamme zu Zinkoxyd verbrennende Pulver wird von Berzelius als Kohlenstoffzink betrachtet (III, 2).

B. *Kohlensaures Zinkoxyd.* — a. *Basische Salze.* Leitet man durch in Wasser vertheiltes, geglühtes Zinkoxyd Kohlensäure, so nimmt es 4,485 Proc. Kohlensäure und 8,347 Wasser auf. Wackenroder. — 1. Durch Kochen von basisch-schwefels. Zinkoxyd mit wässrigem kohlens. Natron. So erhält man die Salze: 8 ZnO, CO^2, 2 H^2O (gefunden 88,92 Proc. ZnO, 6,11 CO^2, 4,97 H^2O; Rechn. 89,01, 6,04 u. 4,95) und 4 ZnO, CO^2, 2 H^2O (gef. 80,00 Proc. ZnO, 11,01 CO^2, 8,99 H^2O; Rechn. 80,20, 10,89 u. 8,91). Schindler. — 2. Durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlens. Natron. Ein schwefelsäure- und natronfreies Salz läßt sich in der (III, 7) beschriebenen Weise darstellen. Bei 100° getrocknet hält es ungefähr 5 ZnO, 2 CO^2, $3H^2O$ nach Analysen von Berzelius und Schindler. — Hierher gehört wohl auch die *Zinkblüthe.* Vergl. die im *Handwörterb. d. Chem.* 9, 918 citirten Analysen. — Nach H. Rose (*Pogg.* 85, 107; *J. B.* 1852, 306) entstehen bei der Fällung von Zinkvitriol mit kohlens. Natron sehr zahlreiche wasserhaltige Verbindungen, indem je mehr das Wasser als chemische Masse einwirkt, desto mehr Kohlensäure durch dasselbe ausgetrieben wird und sich die Menge der ausgetriebenen Säure noch außerdem bedeutend vermehrt, wenn bei der Fällung eine erhöhte Temperatur angewandt wird. Beim Trocknen geht bald nur Wasser, bald auch Kohlensäure fort. So erhält man aus gleichen Atomen von Zinkvitriol und neutr. kohlens. Natron in kalten oder heißen, concentrirten oder verdünnten Auflösungen Niederschläge, die lufttrocken oder bei höherer Temperatur getrocknet, immer ungefähr 3 At. (zwischen $2^1/_2$ und $3^1/_2$) ZnO auf 1 At. CO^2 halten, aber mit sehr wechselnden Wassermengen. Dasselbe gilt, wenn man einen Ueberschuß von kohlens. Natron anwendet; doch erhält man hierbei im Großen aus auf 30° erwärmten Lösungen constant einen Niederschlag von 2 ZnO, CO^2, H^2O (bei 100° getrocknet). Dieses Verhältniß zwischen Zinkoxyd und Kohlensäure (aber eine andere Wassermenge) hält auch der mit $^2/_3$ gesättigtem kohlens. Natron in der Kälte, Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 29, 284), oder in der Hitze, Schindler, hervorgebrachte Niederschlag. Eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat das durch halbgesättigtes kohlens. Natron gefällte Salz, je nachdem man einen Ueberschuß von Zinkvitriol oder von Natronsalz anwendet, doch scheint das bei 35° mit Ueberschuß von halbgesättigtem kohlens. Natron bereitete constant 3 ZnO, 2 CO^2, H^2O zu sein. H. Rose. — 3. Beim Aussetzen des mit Wasser bedeckten Zinks an die Luft. Bonsdorff.

Nach (2) weißes Pulver, der Magnesia alba ähnlich. Löst sich in 2000 bis 3000 Th. Wasser und scheidet sich daraus beim Erhitzen ab, ohne sich beim Erkalten wieder zu lösen. Schindler. Nach Wöhler (*Pogg.* 28, 616) scheidet sich dieses oder ein sehr ähnliches Salz beim Aussetzen des wässrigen Zinkoxydkalis an die Luft in glänzenden Krystallen ab. Löst sich in allen Ammoniaksalzen mit Ausnahme des Schwefelammoniums. Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 441).

b. *Neutrales wasserfreies.* — Findet sich als Zinkspath und Galmei in der Natur. Hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. R : R = 107°40′; 0R : R = 137°3′, meist tritt nur das Grundrhomboeder auf, seltener sind die Rhomboeder 4R, $-^1/_2$R = 137°7′, −2R = 80°33′, $-^7/_2$R = 68°14′, −5R = 64°17′, das Scalenoeder R3 und das Deuteroprisma ∞P2. R gewöhnlich gekrümmt und rauh.

Spaltbar parallel R, vollkommen. Spec. Gew. 4,42 HAIDINGER, WOLLASTON, 4,45 LEWY (*Ann. min.* [4] 4, 507). 4,3765 KARSTEN, 4,42 MOHS. Härte = 5. Weiß, durchsichtig. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr. Löst sich in Säuren unter Brausen; löst sich in Kalilauge. — Bisweilen fast rein; oft ist mehr oder weniger Zink durch isomorphe Metalle (wie Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kadmium, Blei, Kupfer) ersetzt. — Vielleicht gehört hierher das von SENARMONT durch Erhitzen von wässrigem Zinkvitriol und kohlens. Natron in zugeschmolzenen Röhren auf 150° und darüber als feines, unkrystallisches Pulver erhaltene Salz (*Compt. rend.* 28, 693; *J. B.* 1849, 224). — Die wässrige Lösung von d setzt bei freiwilligem Verdunsten neutrales Salz als körniges Pulver ab. SCHINDLER.

			SMITHSON. Sommersetshire.	SCHINDLER.
ZnO	81	64,80	64,8	63,0
CO^2	44	35,20	35,2	34,9
Wasser				2,1
$Zn.O^2.CO$	125	100,00	100,0	100,0

c. *Neutrales gewässertes.* — Durch Fällung von Zinkvitriol mit überschüssigem saurem kohlens. Kali (nicht Natron) in der Kälte. Selbst bei 200° hält das Salz noch Wasser [$5(Zn.O^2.CO),H^2O$]. H. ROSE (*Pogg.* 85, 107; *J. B.* 1852, 306).

d. *Saures kohlensaures Zinkoxyd.* — Zink, Zinkoxydhydrat und die Carbonate b und c sind in überschüssiger wässriger Kohlensäure reichlich löslich. Vergl. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 113).

Zink und Bor.

Borsaures Zinkoxyd. — Der durch Fällen von schwefels. Zinkoxyd mit Borax in der Kälte hervorgebrachte Niederschlag ist wesentlich wasserhaltiges einfach-saures Salz; mit kaltem Wasser ausgewaschen enthält er wesentlich $9ZnO, 4B^2O^3, 9H^2O$. In der Hitze gefällt, ist der nicht ausgewaschene, nur ausgepreßte Niederschlag eben so zusammengesetzt, aber gemengt mit basisch-schwefels. Zinkoxyd und etwas schwefels. Natron. H. ROSE (*Pogg.* 88, 299; *J. B.* 1852, 318). Löst sich etwas in wässriger Borsäure, wird im Feuer in eine gelbe, undurchsichtige Schlacke verwandelt. WENZEL. Vergl. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 13).

Zink und Phosphor.

A. *Phosphorzink.* — Schmelzendes Zink, auf welches man Phosphorstücke wirft, nimmt Phosphor auf. PELLETIER. Vgl. LANDGREBE (*Schw.* 53, 460). — Steckt man in eine vor dem Löthrohr schmelzende Phosphorsalzperle Zinkstückchen, so brechen Flammen hervor, von verbrennendem Phosphor und wahrscheinlich auch von Phosphorzink herrührend. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 31, 236). Besonders glänzend ist die Erscheinung bei Anwendung von Zink und glasiger oder wasserfreier Phosphorsäure auf Kohle. TROMMER (*J. pr. Chem.* 34, 242). — Glüht man Zinkoxyd im Phosphordampf, so wird eine schwarze, sehr krystallische Masse mit wenig rothem Phosphorzink erhalten, welche ein in Salzsäure unlösliches und ein zweites, durch Salzsäure unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzbares Phosphorzink enthält. HVOSLEF.

a. Zn^3P^2. — 1. Durch Erhitzen von fein vertheiltem Zink im Phosphordampf, wo die Vereinigung bei beginnender Rothgluth ohne Feuererscheinung erfolgt. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 1849, 301; *J. B.* 1849, 249). — 2. VIGIER (*Bull. soc. chim.* 1861, 5; *J. B.* 1861, 116) erhitzt Zink im Wasserstoffstrom, bis es anfängt zu destilliren, und leitet mit dem Wasserstoff Phosphordampf darüber. — 3. Erhitzt man ein Gemenge von 2 At. Zinkoxyd, 1 At. [wasserfreier?] Phosphorsäure und 7 At. Kohle in einer Thonretorte zum starken Glühen, wobei sich selbstentzündliches phosphorhaltiges Kohlenoxydgas entwickelt, so sublimirt in dem Hals der Retorte dichtes Phosphorzink. HVOSLEF (*Ann. Pharm.* 100, 99; *J. B.* 1856, 284). Hierher gehört

wohl das von BERZELIUS (?) durch Glühen von 6 Th. Zink mit 6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohle Erhaltene. — 4. Beim Weißglühen eines Gemenges von 2 At. phosphors. Magnesia ($Mg.H.O^3.PO$), 2 At. Schwefelzink und 7 At. Kohle sublimirt dichtes Phosphorzink in die zum Rothglühen erhitzte Vorlage; bei Anwendung einer größeren Vorlage werden statt dessen verfilzte Nadeln erhalten. RENAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 162; *J. B.* 1866, 220).

Eigenschaften. Nach (1) bereitet: graue Masse von 4,76 spec. Gew., SCHRÖTTER; nach (2) gut ausgebildete Säulen von Wismuthglanz, graue zerreibliche Masse oder geschmolzene Masse von sehr glänzendem Bruch; nach (3) dichtes, theilweise krystallisirtes, dunkel stahlfarbenes, sprödes Sublimat, HVOSLEF; silberweiß, BERZELIUS; nach (4) entweder bleigraue Masse von 4,21 spec. Gew. oder verfilzte, etwas metallglänzende Nadeln. RENAULT. — Schmilzt erst bei höherer Temperatur als Zink und verdampft dann. Wird durch Erhitzen mit Schwefelblei unter Bildung von Schwefelzink, Blei und Phosphor, durch Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Schwefelzink zersetzt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas, welches, wenn das Phosphorzink vorher gepulvert war, selbstentzündlich ist; so wirkt auch verdünnte Salpetersäure, während conc. zu phosphors. Zinkoxyd oxydirt. RENAULT.

			SCHRÖTTER.	HVOSLEF.	RENAULT.	
					Dicht. Mittel.	Krystall.
3 Zn	195	75,88	77,60	76,25	75,89	75,90
2 P	62	24,12	22,40	23,75	23,66	24,71
Zn^3P^2	257	100,00	100,00	100,00	99,55	100,61

b. ZnP^2. — Man erhitzt ein Gemenge von geschmolzenem hexametaphosphors. Natron (durch Glühen von Phosphorsalz erhalten) mit Zinkspänen in einer beschlagenen Glasretorte zum Glühen, wo Phosphor überdestillirt und außer wenig gelbrothem wolligem Sublimat eine schwarze geschmolzene Masse erhalten wird. Diese mit Salzsäure ausgekocht, läßt Phosphorzink in grauen metallglänzenden Blättchen, welches beim Erhitzen Phosphor verliert und durch heiße Salzsäure nicht angegriffen wird. HVOSLEF. Dasselbe graue Phosphorzink wird durch Erhitzen von Chlorzink mit Phosphorbarium erhalten, ein gleichfalls in Salzsäure unlösliches grauschwarzes Phosphorzink durch Glühen von Zinkoxyd in Phosphorwasserstoffgas; auch das von H. ROSE (*Pogg.* 24, 318) durch Erwärmen von Chlorzink in Phosphorwasserstoff Erhaltene gehört wahrscheinlich hierher. HVOSLEF.

			HVOSLEF.
Zn	65	51,18	51,50
2 P	62	48,82	48,50
ZnP^2	127	100,00	100,00

c. RENAULT erhielt noch folg. Verbind. von Zink mit Phosphor. — α. ZnP. Bei Darstellung von a zuweilen auftretend. Luftbeständige, sehr glänzende Nadeln, weniger angreifbar durch Salpetersäure als a. — β. Zn^3P^4. Bleibt beim Behandeln der Oxyphosphüre mit Salzsäure als rother Rückstand. — γ. ZnP^4. Gelbes, amorphes, sehr leicht entzündliches Pulver, welches in Berührung mit Salpetersäure sehr heftig verpufft, bei Auflösung von größeren Mengen Zn^3P^2 in verdünnter Salzsäure als Rückstand erhalten.

	α.	RENAULT.		β.	RENAULT.		γ.	RENAULT.
Zn	67,70	69,16	3 Zn	61,13	60,4	Zn	34,39	34,30
P	32,30	30,82	4 P	38,87	39,5	4 P	65,61	65,55
ZnP	100,00	99,98	Zn^3P^4	100,00	99,0	ZnP^4	100,00	99,85

Für γ giebt RENAULT die Formel ZnP^6.

B. *Zinkoxyphosphür.* — Beim Erhitzen von phosphors. Salzen mit Schwefelzink und Kohle, oder bei Sublimation von Phosphorzink (a) werden auch orangefarbene

bis zinnoberrothe Nadeln erhalten, leichter flüchtig als Phosphorzink. Sie entstehen reichlicher beim Ueberleiten von Phosphordampf über rothglühendes Zink in porösen Röhren oder in nicht völlig getrocknetem Wasserstoffstrome, nach RENAULT auch aus Phosphor und Zinkoxyd bei Rothgluth. Die orangefarbenen werden beim Erhitzen roth. Sie geben bei Rothgluth Phosphor aus und lassen einen Rückstand, welcher an Ammoniakwasser phosphors. Zinkoxyd abtritt. RENAULT. Diese Nadeln sind nach HVOSLEF Phosphorzink, nach VIGIER phosphors. Zinkoxyd, gefärbt durch rothen Phosphor, nach RENAULT Zinkoxyphosphür, ZnP^2O oder $Zn^5P^{10}O^4$ und $Zn^7P^{14}O^5$.

			RENAULT.	
Zn	65	45,45	46,75	47,43
2 P	62	43,36	43,95	44,93
O	16	11,19		
ZnP^2O	143	100,00		

B. *Unterphosphorigsaures Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinks in der erwärmten Säure liefert beim Verdunsten im Vacuum undeutliche Krystalle, welche beim Glühen in einer Retorte unter starkem Aufblähen schwerentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickeln, und einen in Salzsäure löslichen Rückstand lassen. H. ROSE (*Pogg.* 11, 92). — Durch Abdampfen erhält man luftbeständige rhomboedrische Krystalle, welche bei 100° 10,7 Proc. Wasser (1 At. = 8,45 Proc.) verlieren; die durch freiwilliges Verdunsten einer mäßig conc. Lösung entstehenden regulären Oktaeder verwittern schnell und geben bei 100° 34,7 Proc. Wasser (6 At. = 35,64 Proc.) ab. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 195; *Ann. Pharm.* 58, 53).

Rhomboeder.			WURTZ.	Oktaeder.			WURTZ.
ZnO	81	38,03	37,86	ZnO	81	26,73	27,01
6 H	6	2,82		16 H	16	5,28	5,16
2 P	62	29,11		2 P	62	20,46	
4 O	64	30,04		9 O	144	47,53	
$Zn.O^2.(PH^2O)^2,H^2O$	213	100,00		$Zn.O^2.(PH^2O)^2,6H^2O$	303	100,00	

C. *Phosphorigsaures Zinkoxyd.* — a. *Gesättigtes wasserfreies.* — Aus der Lösung von b in wässriger phosphoriger Säure scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst wasserfreies Salz. RAMMELSBERG (*Pogg.* 132, 481).

			RAMMELSBERG.
Zn	65	44,83	45,47
H	1	0,69	
P	31	21,38	21,53
3 O	48	33,10	
$Zn.O^2.PHO$	145	100,00	

b. *Gesättigtes gewässertes.* — Die durch Lösen von Phosphorchlorür in Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak erhaltene Flüssigkeit schlägt aus Zinkvitriol einen geringen Theil dieses Salzes nieder; der gelöst bleibende scheidet sich beim Kochen ab. H. ROSE. RAMMELSBERG sättigt die Lösung von Phosphorchlorür in Wasser fast ganz mit Zinkoxyd, wo das Salz sogleich und reichlicher beim Erhitzen niederfällt. Oder Er vermischt mit essigs. Zinkoxyd und neutralisirt theilweis mit Soda. — Krystallischer Niederschlag, welcher bei 100 bis 120° 9,5 Proc. Wasser zurückhält (2 At. = 9,46 Proc.), bei 250 bis 280° wasserfrei wird, und hierauf zum Glühen erhitzt, Wasserstoffgas entweichen läßt, dem kein oder nur eine Spur Phosphorwasserstoff beigemengt ist. Es bleibt ein weißes, beim Erkalten an der Luft oberflächlich braun werdendes Gemenge von Phosphorzink, ZnP, und pyrophosphors. Zinkoxyd. RAMMELSBERG. — Löst sich leichter in kaltem, als in warmem Wasser.

	Neben Vitriolöl.		Rammelsberg. Mittel (7).
2 Zn	130	34,21	35,71
2 H	2	0,53	
2 P	62	16,31	16,43
6 O	96	25,25	
5 H^2O	90	23,70	21,75
$2(Zn.O^2.PHO),5H^2O$	380	100,00	

Dieselbe Zusammensetzung fand schon H. Rose (*Pogg.* 9, 29). 100 Th. des Salzes, mit Salpetersäure oxydirt und geglüht, liefern 81,4 Th. pyrophosphors. Zinkoxyd, Rose; 100 Th. des entwässerten Salzes liefern im Mittel 103,15 Th. (Rechn. 104,8 Th.) $Zn^2.O^4.P^2O^3$. Rammelsberg.

c. Statt des Salzes b wird zuweilen bei anscheinend gleicher Darstellungsweise ein Salz mit im Mittel 14,61 Proc. H^2O, 35,08 Zn, 18,79 Proc. P erhalten, also $Zn^2.O^4.P^2H^4O^3,3H^2O$ (Rechn. 14,92 H^2O, 35,91 Zn, 17,13 P). Rammelsberg. Vergl. phosphorigs. Baryt.

d. *Saure* oder *condensirte Salze*. — Aus der Lösung des gewässerten gesättigt phosphorigs. Zinkoxyds in wässriger phosphoriger Säure krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten zuerst obiges Salz C, a, dann werden (*α*, *β*, *γ*) drei Anschüsse verschieden zusammengesetzter Krystallwarzen erhalten, welche nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 200° schmelzen und gegen 300° Phosphorwasserstoff zu entwickeln beginnen. Rammelsberg (*Pogg.* 132, 498).

Neben Vitriolöl getrocknet.

	α	Rammelsberg.		*β*.	Rammelsberg.		*γ*.	Rammelsberg.
2 Zn	33,33	34,29	3 Zn	31,60	31,84	2 Zn	24,25	24,60
5 H	1,28		9 H	1,46		11 H	2,05	
3 P	23,85	23,81	5 P	25,12	25,52	5 P	28,92	29,89
9 O	36,92		15 O	38,90		15 O	44,78	
H^2O	4,62		H^2O	2,92				
	100,00			100,00			100,00	

Wasser bei 200 bis 250° entweichend:

	α	Rammelsberg.		*β*.	Rammelsberg.		*γ*.	Rammelsberg.
2 At.	9,24	8,93	3 At.	8,76	7,82	1 At.	3,36	3,26

Empirische Formeln der bei 200 bis 250° getrockneten Salze:

$Zn^2H^3P^3O^8$ $Zn^3H^5P^5O^{13}$ $Zn^2H^9P^5O^{14}$

Empirische Formeln der krystallisirten Salze:

$Zn^2H^3P^3O^8,2H^2O$ $Zn^3H^5P^5O^{13},3H^2O$ $Zn^2H^9P^5O^{14},H^2O$.

Rammelsberg's Ansicht über diese Salze ist folgende. Sie enthalten 3, 5 und 5 At. der vierbasischen phosphorigen Säure $P^2H^8O^6$ (= $H^4.O^4.P^2H^2O^2$), welche sich ohne Wasseraustritt und ohne Verminderung ihrer Sättigungscapacität vereinigt haben, so die 12-basische Säure $P^6H^{18}O^{18}$ = $H^{12}.O^{12}.P^6H^6O^6$ und die 20-basische Säure $P^{10}H^{30}O^{30}$ = $H^{20}.O^{20}.P^{10}H^{10}O^{10}$ bildend. Das Zinksalz *α* wäre ein $^8/_{12}$-gesättigtes Salz = $Zn^4H^4.O^{12}.P^6H^6O^6$ (empirisch und halbirt $Zn^2H^5P^3O^9$), — das Salz *β* $^{12}/_{20}$-gesättigt = $Zn^6H^8.O^{20}.P^{10}H^{10}O^{10}$ (empirisch und halbirt $Zn^3H^9P^5O^{15}$), — das Salz *γ* $^8/_{20}$-gesättigt = $Zn^4H^{12}.O^{20}.P^{10}H^{10}O^{10}$ (empirisch und halbirt $Zn^2H^{11}P^5O^{15}$). Da aber die getrockneten Salze weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, als diesen Formeln entspricht, so nimmt Rammelsberg an, das beim Erhitzen fortgehende Wasser werde theilweise oder ganz neu erzeugt. — Nach der I, 2, 116 entwickelten Ansicht wäre Salz *α* ein triphosphorigs. Salz a: $Zn^2.O^4.P^3HO^3,H^2O$, — Salz *β* ein pentaphosphorigs. Salz a: $Zn^3.O^6.P^5HO^5,2H^2O$, — Salz *γ* ein pentaphosphorigs. Salz b: $Zn^2.O^4.P^5H^3O^7,3H^2O$. Diese Ansicht setzt also, und zwar um die Sättigungsstufe zu erklären, noch 1, 2 und 3 At. Wasser in den getrockneten Salzen voraus. Kr.

D. *Orthophosphorsaures Zinkoxyd.* — Der *Hopeit*, ein zinkhaltiges Mineral von Altenberg (*Berz. J.* 5, 198), ist nach Dana (*System* 544) muthmaßlich phosphors. Zinkoxyd.

a. *Gesättigtes.* 1. Fällt beim Vermischen eines Zinksalzes mit $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. Mitscherlich. In der Kälte entsteht zuerst eine durchscheinende Gallerte, die aber bald krystallisch wird; in der Hitze bildet sich sogleich der pulvrig-krystallische Niederschlag. Schindler. Debray (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 14). — 2. Auch aus stark essigs. Lösungen wird dieselbe Verbindung erhalten. Heintz (*Ann. Pharm.* 143, 356; *J. B.* 1867, 258). — 3. Kocht man wässrige Phosphorsäure, die über kohlens. Zinkoxyd gestanden hat, Debray, oder die Lösung von 1 in kalter wässriger Phosphorsäure, Heintz, so fällt dasselbe Salz nieder; das Filtrat, auf 250° erhitzt, setzt das wasserärmere Salz $Zn^3.O^6.(PO)^2,H^2O$ (mit 5 Proc. H^2O; Rechn. = 4,4 Proc.) ab. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 419; *J. B.* 1860, 72). — Weißes Krystallpulver, aus mikroskopischen rechtwinklichen Blättchen mit abgestumpften Ecken bestehend. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer farblosen, beim Erkalten weißen Perle. Heintz. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Ammon und in kohlens., schwefels. oder salpetersaurem Ammon.

	Lufttrocken.		Debray.	Nach 1.	Heintz. 2.	3.
3 ZnO	243	53,17	53,9	52,06	51,39	52,28
P^2O^5	142	31,07		32,55	32,29	32,02
4 H^2O	72	15,76	15,1	16,09	16,11	16,26
$Zn^3.O^6.(PO)^2,4H^2O$	457	100,00		100,70	99,79	100,56

Schindler (*Mag. Pharm.* 26, 62) fand in dem nach 1 dargestellten Salze nur 8,82 Proc. = 2 At. H^2O. Nach Graham (*Ann. Pharm.* 29, 23) ist das so, aber bei Ueberschuß an Zinkvitriol (auf 3 Th. Zinkvitriol 4 Th. kryst. phosphors. Natron) dargestellte Salz $^2/_3$-gesättigtes = $Zn.H.O^3.PO,H^2O$; nicht nach Heintz, obgleich Dieser genau nach Graham's Weise verfuhr. Eine Beimengung von $^2/_3$-gesätt. Salz nimmt Heintz in allen von Ihm untersuchten Salzen an. — Ein amorphes sechsfach-gewässertes Salz $Zn^3.O^6.(PO)^2,6H^2O$ erhielt Reynoso durch Fällen des sauren Orthophosphats (s. E) mit Weingeist.

b. *Saures.* — Durch Auflösen von Zink oder kohlens. oder phosphors. Zinkoxyd in überschüssiger Säure und Abdampfen. — Gummiartige Masse, im Feuer zu einem durchsichtigen Glase schmelzend; läßt aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von etwas Alkali (a) fallen. Wenzel.

E. *Pyrophosphors. Zinkoxyd.* — Durch Fällen eines Zinksalzes mit pyrophosphors. Natron. Stromeyer (*Schw.* 58, 129). Weiße, voluminöse Masse, die beim Trocknen wie Thonerdehydrat einschrumpft. Wird sie in Wasser vertheilt und schweflige Säure eingeleitet, so löst sie sich; die Flüssigkeit läßt beim Kochen das Salz als schweres weißes, schön krystallisches Pulver fallen. Sowohl das amorphe wie das krystallische Salz lösen sich in Säuren und Kalilauge. Auch wässriges Ammoniak löst es; aus der Lösung fällt Weingeist das Salz als Syrup. Beim Glühen im Wasserstoffstrom giebt es ein Sublimat von metallischem Zink und phosphoriger Säure, während sich etwas Phosphorwasserstoff entwickelt und eine weiße Masse bleibt, die Phosphorsäure und Zinkoxyd enthält. Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 151). Löst sich in überschüssigem pyrophosphors. Natron. Gladstone. Zersetzt sich mit wässrigem $^2/_3$-gesätt. phosphors. Natron beim Kochen in D, a und pyro-

phosphors. Natron. STROMEYER. Mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und während 5 bis 6 Stunden auf 280 bis 300° erhitzt, zerfällt es in saures orthophosphors. Zinkoxyd, das gelöst bleibt, und gesättigtes orthophosphors. Zinkoxyd, welches sich in derben Säulen und Blättchen abscheidet.

Geglüht.			SCHWARZENBERG. Kryst.	Amorph.
2 ZnO	162	53,29	54,17	53,46
P^2O^5	142	46,71		
$Zn^2.O^4.P^2O^3$	304	100,00		

Das kryst. Salz hielt bei 100° 8,44 Proc. = 1½ At. H^2O (Rechn. = 8,16 Proc.).

F. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd.* — Wird durch Verbrennen von Schwefelphosphor-Schwefelzink (III, 26) als durchsichtiges, in Wasser lösliches Glas erhalten. BERZELIUS.

G. *Dimetaphosphorsaures Zinkoxyd.* — a. *Wasserfreies.* Man dampft Zinkoxyd, oder ein Zinkoxydsalz mit flüchtiger Säure, mit überschüssiger Phosphorsäure ab und erhitzt auf 350°, wo sich das Salz als weißes, undeutlich krystallisches Pulver abscheidet. Erhitzt man weiter bis zum Rothglühen, so löst es sich wieder und wird durch allmähliches Abkühlen unter Umrühren in deutlichen Krystallen erhalten. — Nur in kochendem Vitriolöl löslich. Bildet beim Digeriren mit kohlens. Natron dimetaphosphors. Natron. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 350).

			FLEITMANN.
ZnO	81	36,32	36,53
P^2O^5	142	63,68	
$Zn.O^2.P^2O^4$	223	100,00	

b. *Gewässertes.* $Zn.O^2.P^2O^4,4H^2O$. — Aus dimetaphosphors. Ammoniak und überschüssigem Chlorzink. — Kleine, farblose, durchsichtige Krystalle, welche das Wasser (gef. 24,91; Rechn. 24,4 Proc.) erst bei anfangender Glühhitze verlieren. In heftiger Rothglühhitze unschmelzbar. Löst sich nicht in Wasser. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 258).

Zink und Schwefel.

A. *Schwefelzink.* — a. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Blende*, häufig Schwefeleisen und Schwefelkadmium haltend, selten als *Wurtzit*. Bisweilen als Hüttenproduct. HAUSMANN (*Abh. d. k. Ges. d. Wiss. z. Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26), COTTA (*Jahrb. Miner.* 1850, 432). — *Bildung.* 1. Läßt man Schwefeldämpfe über glühendes Zink streichen, so bildet sich wenig weißes Schwefelzink. J. DAVY. Der Schwefel verdampft größtentheils, ehe die Verbindung eintritt. — 2. Zink, mit Zinnober erhitzt, und zwar zuletzt heftig, nimmt den Schwefel unter Explosion und Verdampfung des Quecksilbers auf. Zinkfeile, mit Fünffach-Schwefelkalium gemengt, entzieht demselben den Schwefel beim Erhitzen ebenfalls unter feuriger Verpuffung. BERZELIUS. — 3. Zinkoxyd, nach DEHNE mit Schwefel erhitzt, liefert ein Schwefelzink, der Blende täuschend ähnlich. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 33, 168). — 4. Man glüht trocknes schwefels. Zinkoxyd mit Schwefel. VAUQUELIN. — 5. Man glüht trocknes schwefels. Zinkoxyd mit Kohle oder in einem Kohlentiegel; bei zu heftigem Weißglühen bleibt jedoch nur wenig übrig. BERTHIER. — 6. Man glüht den aus Zinksalzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in einem

Strome von Schwefelwasserstoff. BERZELIUS. S. auch H. ROSE (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 643), welcher zur Bestimmung des Zinks als Schwefelzink Zinkoxyd, kohlensaures oder schwefels. Zinkoxyd mit Schwefel im Wasserstoffstrome glüht. — Krystallisches Schwefelzink wird erhalten: 7. Beim Erhitzen von amorphem Schwefelzink zum Lebhaftrothglühen in einem sehr langsamen Strom von Wasserstoff. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 52, 920). — 8. Durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von schwefels. Zinkoxyd, Fluorcalcium und Schwefelbarium. DEVILLE u. TROOST. — 9. Durch Glühen von amorphem Zinkoxyd oder kiesels. Zinkoxyd im Schwefeldampf bei sehr hoher Temperatur, SIDOT (*Compt. rend.* 62, 999; *J. B.* 1866, 4), oder bei Verflüchtigung von natürlicher Blende bei den höchsten Temperaturen in einem Strom reiner schwefliger Säure. SIDOT (*Compt. rend.* 63, 188). — 10. Durch Auflösen von Schwefelzink in erhitztem Schwefelwasserstoffwasser unter hohem Druck. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 317). — 11. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorzinkdämpfe bei hoher Temperatur. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). Diese Weise gelang SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34; *J. B.* 1853, 367) nicht.

Schwefelzink ist dimorph. Als *Blende* natürlich vorkommend tesseral und zwar tetraedrisch hemiedrisch. Die gewöhnlichste Form ist das Rhombendodekaeder ∞O, dessen Flächen auch ein sechsfacher Blätterdurchgang entspricht; das Triakistetraeder $\frac{3O3}{2}$ bildet daran eine auf die Kanten aufgesetzte Zuschärfung der vierkantigen Ecken. Außerdem $\frac{O}{2}$ und $-\frac{O}{2}$, oft im Gleichgewicht als O ausgebildet. Seltener sind das Hexaeder und die Tetrakishexaeder $\infty O2$, $\infty O^{3}/_{2}$ und andere Formen. Häufig vorkommende Zwillinge haben O zur Zwillingsebene. Eine Uebersicht sämmtlicher Formen giebt SADEBECK (*Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch.* 20, 620). — Als *strahlige Blende* von Pzribram und Albergaria Velha in Portugal hexagonal, BREITHAUPT (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 21, 98 u. 22, 25; s. auch *Jahrb. Min.* 1862, 483), auch die Krystalle von Oruro in Brasilien, FRIEDEL's *Wurtzit*, sind hexagonal. FRIEDEL (*Compt. rend.* 52. 983; *J. B.* 1861, 971). Es sind Combinationen der hexagonalen Pyramide P mit dem Prisma ∞P, dessen Flächen horizontal gestreift sind. P : ∞P annähernd = 129°. Spaltbar parallel 0P und ∞P. Künstlich dargestellte Krystalle zeigen ∞P, $\infty P2$, 0P, DEVILLE u. TROOST, nach (9) dargestellt auch noch 2P, P und sind also einerlei mit Wurtzit. P : ∞P = 133°20'8; 0P : 2P = 117°54'6. Spaltbar parallel $\infty P2$, weniger deutlich parallel 0P. FRIEDEL (*Compt. rend.* 62, 1001; *J. B.* 1866, 4).

Blende hat die Härte = 3,5 bis 4, spec. Gew. 3,5 bis 4,2, ist durchsichtig, blaßgelb. Bei Verunreinigung mit anderen Schwefelmetallen roth, braun, schwarz oder grün. Wurtzit hat die nämliche Härte wie Blende, spec. Gew. 3,98; bräunlichschwarz. Das nach (9) erhaltene Schwefelzink ist bisweilen vollkommen farblos und durchsichtig, das amorphe erscheint als weiße oder gelbliche, lose zusammenhängende Masse. Spec. Gew. 3,9235. KARSTEN. — Nur bei sehr hoher Temperatur schmelzend; in der Weißglühhitze nicht verdampfbar. DEVILLE u. TROOST. Verdampfbar bei den höchsten Temperaturen. SIDOT. Analysen von Blenden s. im *Handwörterb. d. Chemie* 9, 917; Analyse von Wurtzit s. FRIEDEL (*Compt. rend.* 52, 983).

Verflüchtigt sich beim heftigen Weißglühen mit Kohle, ohne Zweifel als Schwefelkohlenstoff und metallisches Zink. BERTHIER. Oxydirt sich, an der Luft erhitzt, nur langsam, unter Entwicklung von schwefliger Säure, zu Zinkoxyd und schwefels. Zinkoxyd. Wird durch Schmelzen mit Salpeter völlig oxydirt. Wird durch Abdampfen mit Vitriolöl größtentheils zersetzt.

Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas und Abscheidung von Schwefel; und in erhitzter concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Zersetzt den Wasserdampf in der Rothglühhitze schwach, in der Weißglühhitze reichlicher, unter Sublimation von Zinkoxyd. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 380). Nach Deville u. Troost beruht die Krystallbildung nach (7) darauf, daß zuerst Schwefelzink durch Wasserstoff zersetzt wird, und daß dann wieder an weniger heißen Stellen der Röhre die umgekehrte Wirkung stattfindet. Liefert beim Rothglühen mit kohlens. Natron zu gleichen Atomen unter Schmelzen und Aufkochen ein gelbweißes Gemenge von Schwefelnatrium, Zinkoxyd und unzersetztem Schwefelzink. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 33, 167). Seine Zersetzung mit Bleioxyd siehe bei *Bleioxyd*. Fein gepulvert, mit heißer concentrirter Kalilauge einige Stunden digerirt, löst es sich vollständig, wenn die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt wird. Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. min.* [5] 4, 221).

			Arfvedson.	Thomson.
Zn	65	67,01	66,34	67,19
S	32	32,99	33,66	32,81
ZnS	97	100,00	100,00	100,00

Gewässertes Schwefelzink. — 1. Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoff weiß, pulvrig gefällt. — 2. Ebenfalls durch Schwefelammonium. — 3. Durch sehr langsame Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine zum Theil schon durch Schwefelwasserstoff gefällte Lösung von Zinkvitriol erhielt Schindler gelbliche rhombische Blättchen in geringer Menge. — Verwandelt sich beim Glühen in oxydhaltendes Schwefelzink. Löst sich leicht in verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure; auch ein wenig in einem großen Ueberschuß von Essigsäure, Wackenroder (*N. Br. Arch.* 16, 133); auch in schwefliger Säure. Berthier. — Fällt man mit überschüssiger Säure versetztes Chlorzink durch Schwefelwasserstoff, so hält der Niederschlag Chlorzink. Reinsch (*Repert.* 56, 190).

	a.		Schindler (3).		b.		Geiger u. Reimann.
Zn	65	56,52	56,30	2 Zn	130	61,32	59,8
S	32	27,83	27,97	2 S	64	30,19	29,5
H^2O	18	15,65	15,73	H^2O	18	8,49	10,7
ZnS,H^2O	115	100,00	100,00	$2ZnS,H^2O$	212	100,00	100,0

	c.		Souchay.
3 Zn	195	59,65	59,09
3 S	96	29,34	29,56
2 H^2O	36	11,00	11,35
$3ZnS,2H^2O$	227	100,00	100,00

a war nach (3) dargestellt und bei 37°5 getrocknet; b war nach (1) dargestellt und bei 100° getrocknet. Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* 31, 178). c war nach (2) dargestellt und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Souchay (*Zeitschr. anal. Chem.* 7, 78). a verliert bei 100° die Hälfte seines Wassers, die es dann an der Luft wieder aufnimmt. Schindler. Bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet hält c noch 7,37 Proc. Wasser (Rechn. für $2ZnS,H^2O = 8,49$); bei 150° im Wasserstoff getrocknet hält es noch 4,86 Proc. Wasser (Rechn. für $4ZnS,H^2O = 4,43$). Souchay.

b. *Fünffach-Schwefelzink.* ZnS^5. — Bildet sich beim Fällen eines neutralen Zinksalzes mit gelöstem Fünffach-Schwefelkalium. Zuerst weiß; nach dem Auswaschen gepreßt und über Schwefelsäure getrocknet, ist es wasserfrei und strohgelb; bei Abschluß der Luft erhitzt, zerfällt es in a und Schwefel. In Säuren löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und

Abscheidung von Schwefel. Läßt beim Glühen bei abgehaltener Luft 43,2 Proc. ZnS (Rechn. 43,11). SCHIFF (*Ann. Pharm.* 115, 74; *J. B.* 1860, 84).

B. *Zinkoxysulfid.* — a. ZnS,ZnO. Glüht man 100 Th. trocknes schwefels. Zinkoxyd im Wasserstoffstrom, so wird es bald reducirt. Kurz vor Ende der Reaction zeigt sich ein Erglimmen, und 56 bis 58 Th. [55,12, RAMMELSBERG (*Pogg.* 64, 188)] Oxysulfid (ber. 55,28) bleiben zurück als ein strohgelbes Pulver. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und giebt in Schwefelwasserstoff geglüht reines Schwefelzink. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 59).

b. 4ZnS,ZnO. — Kommt natürlich als *Voltzin* vor. Halbkugeln von 3,5 bis 3,8 spec. Gew. Härte 3,5. Gelb bis braun. Durchscheinend. FOURNET (*Pogg.* 31, 62), VOGL (*J. B.* 1853, 786). — In einem Ofenbruch eines Freiberger halbhohen Ofens fand sich dieselbe Verbindung in Form hohler sechsseitiger Säulen [nach BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 16, 477) waren sie regulär] oder blättriger Massen; gelb bis braun und schwärz. Tritt das Zinkoxyd nicht an kochende Essigsäure ab. KERSTEN (*Schw.* 57, 186).

C. *Unterschwefligsaures Zinkoxyd.* — 1. Man digerirt wässriges schwefligs. Zinkoxyd in verschlossenen Gefäßen mit Schwefel. BERZELIUS. — 2. Man fällt unterschwefligs. Baryt durch schwefels. Zinkoxyd und filtrirt. RAMMELSBERG. — 3. Man leitet durch frischgefälltes und in Wasser vertheiltes gewässertes Schwefelzink schwefligs. Gas; die Auflösung erfolgt schwierig und unter Abscheidung von Schwefel. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 305). — 4. Man löst Zink in wässriger schwefliger Säure. Hierbei entsteht schwefligs. Zinkoxyd, welches herauskrystallisirt, und unterschwefligs., welches gelöst bleibt. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 442). $2Zn + 3H^2.O^2.SO = Zn.O^2.SO + Zn.O^2.S^2O + 3H^2O$. Vergl. I, 2, 173 und 175, auch FOURCROY u. VAUQUELIN (*Fourcroy Système* 5, 380), WÖHLER (*Berz. Jahresber.* 15, 155). Nach KOENE (*Pogg.* 63, 245 u. 432) bildet sich anfangs Schwefelzink, nach RISLER-BEUNAT (I, 2, 175) Pentathionsäure als Uebergangsproduct. — Das Salz läßt sich durch Aether aus der wässrigen Lösung als Oel fällen, welches im Vacuum zum zerfließlichen Gummi eintrocknet und auf 1 At. Zink 2,02 At. Schwefel hält. KOENE. Verdunstet man die farblose und geruchlose Lösung, welche durch Weingeist nicht gefällt wird, an der Luft oder im Vacuum, so zersetzt sich das unterschwefligs. Zinkoxyd in Schwefelzink und wahrscheinlich in sich lösendes trithions. Zinkoxyd ($2Zn.O^2.S^2O = ZnS + Zn.O^2.S^3O^4$), FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 16, 1070), in schwefels. Zinkoxyd, Schwefel (und Schwefelzink?). RAMMELSBERG.

D. *Pentathionsaures Zinkoxyd* bildet sich nach RISLER-BEUNAT beim Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure (s. C). — E. *Tetrathionsaures Zinkoxyd* ist löslich. FORDOS u. GÉLIS.

F. *Trithionsaures Zinkoxyd.* — Bleibt beim Verdunsten des wässrigen unterschwefligs. Zinkoxyds in Lösung. Zersetzt sich bei der geringsten Erwärmung derselben, daher beim Abdampfen des wässrigen unterschwefligs. Zinkoxyds zur Trockne, wobei unter Freiwerden von schwefliger Säure ein Gemenge von Schwefelzink, Schwefel und schwefels. Zinkoxyd erhalten wird. FORDOS u. GÉLIS.

G. *Schwefligsaures Zinkoxyd.* — Das Zinkoxyd löst sich in schwefliger Säure unter Wärmeentwicklung und giebt kleine Krystalle von stechend styptischem Geschmack, wenig in Wasser, nicht in Weingeist löslich. FOURCROY u. VAUQUELIN. Die Lösung liefert beim Abdampfen perlglänzende Schuppen. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 280). Wird durch Weingeist und Aether gefällt. MUSPRATT. Die Lösung setzt beim Kochen ein basisches Salz ab, welches um so schwieriger löslich wird, je länger man kocht. BER-

THIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82). — Monoklinisch. Die Krystalle von tafelartigem Habitus durch Vorwalten des basischen Pinakoids 0P; eine Zone parallel der Hauptaxe wird gebildet durch vorherrschendes Orthopinakoid ∞P∞, Prisma ∞P und Klinopinakoid ∞P∞̀. Zwischen der Basis und letzteren drei Flächen bilden das Klinodoma P∞̀, die Hemipyramide —P und das Hemiorthodoma —P∞ schmale Abstumpfungen. In einigen Krystallen fehlen letztere beiden Flächen, dann tritt eine Hemimorphie der Art ein, daß vom Prisma nur die vordere linke und ihre parallele Gegenfläche, von dem Klinodoma die obere linke und die ihr parallele Gegenfläche bleiben, oder so, daß vom Prisma die vordere, von dem Klinodoma die obere Hälfte bleibt. ∞P : ∞P an der Klinodiagonale = 100°20′; ∞P∞ : ∞P = *140°10′; 0P : P∞̀ = *140°40′; 0P : —P∞ = 137°19′; 0P : ∞P∞ = *93°40′; ∞P : P∞̀ = 116°22′; 0P : —P = 129°45′; 0P : ∞P = 92°49′; —P : —P = 120°55′. MARIGNAC. Zersetzt sich über 200°, entwickelt schweflige Säure und läßt endlich (schwefelhaltiges, RAMMELSBERG) Zinkoxyd. — Löst sich sehr leicht in wässriger schwefliger Säure, ohne daß ein saures Salz erhalten wird. KOENE.

			MUSPRATT.				RAMMELS-BERG.	MA-RIGNAC.
ZnO	81	44,75	45,61	2 ZnO	162	42,64	42,49	42,38
SO^2	64	35,36	35,25	2 SO^2	128	33,68	33,79	33,70
2 H^2O	36	19,89	19,14	5 H^2O	90	23,68		
$Zn.O^2.SO,2H^2O$	181	100,00	100,00	$2(Zn.O^2.SO),5H^2O$	380	100,00		

Die Krystalle sind $Zn.O^2.SO,2H^2O$, FORDOS u. GÉLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 349); MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259); sie sind $2(Zn.O^2.SO),5H^2O$, RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 246); MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 1; *J. B.* 1857, 119).

H. *Unterschwefelsaures Zinkoxyd.* — Man fällt unterschwefels. Baryt durch die angemessene Menge von Zinkvitriol, filtrirt und dampft ab. — Undeutliche, sehr herb schmeckende, luftbeständige Krystalle, beim Glühen 48,42 Proc. schwefels. Zinkoxyd lassend, sehr leicht in Wasser löslich und beim Kochen der Lösung in schwefels. Zinkoxyd übergehend. HEEREN (*Pogg.* 7, 183).

			HEEREN.
ZnO	81	24,33	24,25
S^2O^5	144	43,24	43,51
6 H^2O	108	32,43	32,24
$Zn.O^2.S^2O^4,6H^2O$	333	100,00	100,00

I. *Schwefelsaures Zinkoxyd.* — 1. *Basische Salze.* a. Fällt beim Verdünnen der concentrirten Lösung von e mit mehr Wasser nieder. Sehr leichter, nach dem Trocknen lockerer Niederschlag. Er absorbirt nach dem Trocknen keine Kohlensäure. Geht bei längerem Stehen unter wässrigem Zinkvitriol in d über. Zerfällt bei gelindem Glühen in ein Gemenge von Zinkoxyd und einfach-schwefels. Zinkoxyd, welches sich durch Wasser ausziehen läßt. Löst sich nicht in Wasser. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 31, 181).

			SCHINDLER.
8 ZnO	648	84,82	84,8
SO^3	80	10,47	10,6
2 H^2O	36	4,71	4,6
$8ZnO,SO^3,2H^2O$	764	100,00	100,0

b. Bleibt bei der Behandlung von $2NH^3,ZnO,SO^3,H^2O$ oder $2NH^3,ZnO,SO^3$ (III, 38) mit Wasser als weißes Pulver, welches beim Erhitzen 24,12 Proc Wasser verliert und dann an der Luft wieder 8,4 Proc. anzieht. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 310).

			Kane.
6 ZnO	486	65,15	64,22
SO^3	80	10,72	10,96
10 H^2O	180	24,13	24,82
$6ZnO,SO^3,10H^2O$	746	100,00	100,00

c. 1. Man glüht Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht mit Wasser aus. — 2. Man kocht wässrigen Zinkvitriol mit Zink oder Zinkoxyd. — 3. Man fällt Zinkvitriol durch eine unzureichende Menge Kali, und löst den ausgewaschenen lockeren Niederschlag in kochendem Wasser. In allen drei Fällen schießt das Salz beim Erkalten der heißfiltrirten Lösung an. A. Vogel. Die Weise 2 ist die sicherste; bei Weise 3 darf man nur wenig Kali zufügen, bei weiterem Zusatz fällt ein basischeres Salz nieder. Kühn (*Schw.* 60, 337). Weiße glänzende undurchsichtige Schuppen. A. Vogel. Erscheint nach langsamem Trocknen als ein zartes, fett anzufühlendes Pulver, und nach raschem Trocknen größerer Mengen als eine etwas zähe, fettig anzufühlende Masse von mattem, etwas muschligem Bruche. Kühn. Luftbeständig. Zerfällt bei gelindem Glühen in Zinkoxyd und, durch Wasser ausziehbares, einfach-schwefels. Zinkoxyd. Schindler. Kaum in kaltem und heißem Wasser löslich, aber in kochender Zinkvitriollösung. Kühn. Schindler.

			Schindler.
4 ZnO	324	73,64	73,29
SO^3	80	18,18	18,40
2 H^2O	36	8,18	8,31
$4ZnO,SO^3,2H^2O$	440	100,00	100,00

Nach Kühn verliert das lufttrockne Salz (von obiger Zusammensetzung) bei 100° 1 At. Wasser.

d. $4ZnO,SO^3,10H^2O$. — Bei längerem Zusammenstellen einer Zinkvitriollösung mit Zink oder bei langsamem Verdunsten der Lösung von e in einem Glase mit enger Oeffnung schießt dieses Salz an. Lange, zarte, biegsame, durchsichtige vierseitige Nadeln, an den Enden wie beim Zinkvitriol zugeschärft. Verliert etwas über 100° 24,7 Proc. = 8 At. Wasser (Rechn. 24,66). Schindler (*Mag. Pharm.* 31, 182).

e. *Zweifach-basisches Salz.* — Wird in gelöstem Zustande erhalten: 1. Wenn man eine concentrirte Zinkvitriollösung längere Zeit mit Zink oder Zinkoxyd hinstellt. — 2. Wenn man aus der einen Hälfte einer concentrirten Zinkvitriollösung das Oxyd fällt, und dieses mit der andern Hälfte zusammenbringt. Die Lösung liefert beim Verdunsten keine Krystalle; sie zersetzt sich bei starkem Kochen, bei sehr langsamem Verdunsten unter Bildung von (d), beim Verdünnen mit viel Wasser unter Absatz des Salzes (a). Zinkvitriol verliert durch Beimischung dieses Salzes seine Krystallisirbarkeit. Schindler.

2. *Neutrale Salze.* — a. *Wasserfreier Zinkvitriol.* Natürlich als Zinkosit in mikroskopischen, mit Bleivitriol und Schwerspath isomorphen Krystallen von der Härte 3 und dem spec. Gew. 4,331. Breithaupt (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* [2] 6, 100). — Durch Erhitzen eines der wasserhaltigen Salze nicht bis zum Glühen. Weiß, zerreiblich, von ungefähr 3,40 spec. Gew., Karsten, Filhol, und von säuerlich styptischem Geschmacke. — Beim Glühen für sich wird es unter Entwicklung von trockner Schwefelsäure, schwefliger Säure und Sauerstoff erst zu wasserfreiem Salz 1, c, dann, in anfangender Weißglühhitze, zu reinem Zinkoxyd. Vergl. Deville u. Debray (*Compt. rend.* 51, 822; *J. B.* 1860, 53). Mit überschüssiger Kohle schwach geglüht, entwickelt es 2 Maß schwefligs. auf

1 M. kohlens. Gas und läßt Zinkoxyd mit Kohle und Spuren von Zink und Schwefelzink gemengt, woraus dann bei heftigerem Glühen Zink reducirt wird. Wird aber das Gemenge in einer Porzellanretorte rasch zum Weißglühen erhitzt, so entwickelt es nur anfangs schwefligs. Gas, aber, sobald es stark glüht, nur Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure, während Schwefelzink bleibt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 432; *J. pr. Chem.* 11, 65). Wasserstoff verwandelt das glühende Salz in Zinkoxysulfid (III, 20), ARFVEDSON, Kohlenoxyd in Zinkoxyd. STAMMER. Das mit Schwefel gemengte Salz entwickelt bei erst schwachem, dann starkem Glühen in einer irdenen Retorte viel schwefligs. Gas und läßt Schwefelzink, mit noch etwas schwefels. Zinkoxyd gemengt. VAUQUELIN. GAY-LUSSAC. Mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht, läßt es reines Schwefelzink. H. ROSE. — Das durch Glühen entwässerte Salz nimmt das Wasser beim Befeuchten damit unter Wärmeentwicklung auf. GRAHAM. Es zieht in 3 Wochen aus mit Wasserdampf gesättigter Luft noch etwas mehr als 7 At. Krystallwasser an, BRANDES; es zieht, fein gepulvert, aus der Luft im Sommer in 10 Tagen 76,9 Proc. (7 At.) Wasser an, dann nichts mehr. v. BLÜCHER.

			WENZEL.	SMITHSON-TENNANT.	THOMSON.
ZnO	81	50,32	46,19	50	52,20
SO^3	80	49,68	53,81	50	47,77
$Zn.O^2.SO^2$	161	100,00	100,00	100	99,97

b. $Zn.O^2.SO^2,H^2O$. — Bleibt beim Trocknen von g an der Luft bei 100°, oder im Vacuum neben Vitriolöl bei 20° zurück. SCHINDLER. GRAHAM. Scheidet sich aus der kochend gesättigten Lösung des Zinkvitriols in Wasser beim Erkalten in Krystallkörnern ab. GRAHAM. Verliert sein Wasser erst weit über 110°, VAN DER ZOORN (*Berzel. Jahresber.* 15, 179), noch nicht bei 205°, aber nahe bei 238°, GRAHAM; bei dieser Temperatur wird jedoch zugleich ein wenig Schwefelsäure verflüchtigt. THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 364). SCHINDLER.

c. 1. Die Krystalle des 7-fach-gewässerten Salzes zerfallen bei 50° unter Verlust von 31,4 Proc. Wasser zu einem weißen Pulver. SCHINDLER. — 2. Auf einer mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des Zinkvitriols, nahe bei 100° abgedampft, bildet sich eine Salzrinde, mit dichten wasserhellen Krystallen besetzt, die in kaltem Wasser sogleich undurchsichtig werden, SCHINDLER; ebenso giebt die concentrirte Lösung des Zinkvitriols, in der Siedhitze mit Vitriolöl versetzt, ein Krystallpulver von derselben Zusammensetzung (nur mit anhängender Schwefelsäure verunreinigt), welches sich bei der Digestion mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. in 5-fach-gewässertes Salz verwandelt. KÜHN. — 3. Das Pulver des 7-fach-gewässerten Salzes verwandelt sich beim Kochen mit absolutem Weingeist in einen rauhen Sand von 2-fach-gewässertem. KÜHN.

			(2) KÜHN.	(3)
ZnO	81	41,12	39,11	41,29
SO^3	80	40,61	41,89	41,21
$2 H^2O$	36	18,27	19,00	17,53
$Zn.O^2.SO^2,2H^2O$	197	100,00	100,00	100,03

d. Eine concentrirte wässrige Lösung des Zinkvitriols, etwas freie Säure haltend, längere Zeit hingestellt, liefert bei 0° neben Krystallen des

7-fach-gewässerten Salzes, das Salz d in undurchsichtigen luftbeständigen Rhomboedern, welche beim Erhitzen ohne Schmelzung ihr Wasser verlieren. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 352). Vergl. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 367).

			ANTHON.
2 ZnO	162	36,16	36,00
2 SO^3	160	35,71	36,19
7 H^2O	126	28,13	27,81
$2(Zn.O^2.SO^2),7H^2O$	448	100,00	100,00

e. 1. Die Lösung des Zinkvitriols, zwischen 40 und 50° abgedampft, SCHINDLER, oder sehr langsam auf 35° abgekühlt, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 242), bedeckt sich mit einer, aus diesem Salze bestehenden Rinde. — 2. Das feingepulverte 7-fach-gewässerte Salz, mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. gekocht, liefert einen gleichförmigen Brei, der dann zu einer harten, krystallischen Masse von fettglänzendem Bruche gesteht. Ganze Zinkvitriolkrystalle werden in kaltem Weingeist langsam durch und durch undurchsichtig, in kochendem sogleich. KÜHN.

			KÜHN (2).	SCHINDLER (1).	PIERRE (1).
ZnO	81	32,27	32,05	64	32,30
SO^3	80	31,87	31,03		31,88
5 H^2O	90	35,86	36,92	36	35,82
$Zn.O^2.SO^2,5H^2O$	251	100,00	100,00	100	100,00

f. $Zn.O^2.SO^2.6H^2O$. — Schießt aus der wässrigen Lösung an, bei einer Temperatur über 30°, MITSCHERLICH; bei 50 bis 55°, MARIGNAC. Ein Krystall des 7-fach-gewässerten Salzes, über 52° erwärmt, wird undurchsichtig, weil er sich in ein Aggregat kleiner Krystalle des 6-fach-gewässerten Salzes verwandelt. MITSCHERLICH. Vergl. HAIDINGER (*Pogg.* 6, 191). — Monoklinisch. Krystalle von tafelartigem Habitus durch Vorwalten des basischen Pinakoids; außerdem das Prisma ∞P, das Orthopinakoid, die Hemipyramiden $-P$, $2P$ und $^1/_2P$ und die Hemiorthodomen $P\bar{\infty}$ und $2P\bar{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 73°14'$; $\infty P : 0P = 94°30'$; $\infty P\bar{\infty} : 0P = 98°35'$; $-P : 0P = 119°0'$; $2P : 0P = 99°0'$; $^1/_2P : 0P = 132°$. Isomorph mit den analogen Salzen von Magnesia, Nickel- und Kobaltoxyd. MARIGNAC (*Recherches sur les formes crystallines de quelques composés chimiques* 1855, 48; *J. B.* 1855, 389). MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 427) hatte es als Dimorphie des 7-fach-gewässerten Salzes angesehen. In Berührung mit einem Krystall des tetragonalen sechsfach-gewässerten schwefels. Nickeloxyduls liefert die übersättigte Lösung von Zinkvitriol ebenfalls dieses tetragonale Salz. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 3).

g. *Zinkvitriol, 7-fach-gewässertes schwefelsaures Zinkoxyd.* — Kommt natürlich vor als *weißer Vitriol, Gallitzenstein, Goslarit.* Zum unreinen Zinkvitriol gehören auch manche von den Substanzen, welche *Bergtalg, Bergbutter, Bergunschlitt* genannt werden. — Das Zink löst sich in erhitztem Vitriolöl unter Entwicklung schwefliger Säure auf, in verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung. Nicht blos löst sich reines Zink langsamer als unreines, sondern nach BARBOT (*J. Chim. méd.* 17, 655) kommt es auch auf die Aggregation an. Zink, welches sich schwierig löst, liefert gar kein Gas mehr, wenn man es geschmolzen in Wasser granulirt; wird dieses aber wieder geschmolzen und in Tafeln gegossen, so giebt es viel Gas. Vergl. Zinkoxyd. — 1 Th. Vitriolöl, mit 80 Th. Wasser verdünnt, löst weniger Zink auf, wenn 1 Th. Salpetersäure beigefügt ist, als ohne diese, BIGEON; nach DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 450), weil dann ein Theil der Schwefelsäure durch Ammoniak gesättigt wird; es entwickelt sich dabei immer auch Wasserstoff, bei größeren Mengen von Salpetersäure jedoch Stickoxyd. — Das Zinkoxyd vereinigt sich mit Vitriolöl unter starker Wärmeentwicklung. CADET (*Taschenb.* 1782, 26). — Das Salz wird im Großen dargestellt durch Rösten und nachheriges Auslaugen Schwefelzink enthaltender Erze

und Abdampfen der Lauge bis zur Krystallisation. Ueber die Fabrikation aus den Rückständen der Zinkhütten s. BOHRE (*J. Chim. méd.* [4] 5, 454). Durch Schmelzen des Salzes in seinem Krystallwasser, Umrühren in hölzernen Trögen mit hölzernen Schaufeln bis zum Krystallisiren, und Einpressen in Kisten erhält der käufliche Zinkvitriol das Ansehen des Hutzuckers. Er ist mit den (III, 6) genannten Stoffen verunreinigt, und läßt sich von ihnen durch die daselbst angegebenen Mittel befreien, nur nicht von der schwefels. Bittererde. — Im Kleinen wird der Zinkvitriol durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Reinigung desselben s. III, 6. Schießt aus der wässrigen Lösung unter 30° an. — Rhombisch, isomorph mit Bittersalz. Combination des Prismas ∞P mit Makro- und Brachypinakoid, dem Oktaeder P, dem Brachydoma P$\breve{\infty}$ und dem Makrodoma P$\bar{\infty}$. — ∞P : ∞P = *91°7′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = 121°14′; P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = *119°23′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (oben) = 120°16′; P = 127°56′, 126°50′ (Polkanten), 77°38′ (Mittelkante). Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 9′ ab. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 437). Krystallisirt mit anderen Vitriolen zusammen, nicht selten in anderen Formen. Krystalle, welche auf 1 At. Zink ½, 1, 2 At. Magnesium halten, haben die Form des Zinkvitriols; wenn sie mehr Eisen als Zink halten, die des Eisenvitriols; wenn sie mehrere At. Zink als Mangan halten, die des Zinkvitriols; wenn sie auf 1 At. Zink wenigstens 7 At. Kupfer halten, die des Kupfervitriols; wenn sie auf 1 At. Zink 1 oder weniger als 1 At. Kupfer halten, die des Eisenvitriols. RAMMELSBERG (*Pogg.* 91, 321). Vergl. auch LEFORT u. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 95 u. 104). SCHÄUFFELE (*J. Pharm.* [3] 17, 268; 21, 81); WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 91, 293); VOHL (*das.* 94, 73); GRAILICH (*Wien. Akad. Ber.* 27, 172); SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 64); v. HAUER (*Pogg.* 125, 635; *J. B.* 1865, 271). In Berührung mit einem Krystall von gewöhnlichem Eisenvitriol, scheidet eine übersättigte Lösung von Zinkvitriol monoklinische Krystalle von Zn.O.SO²,7H²O aus. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 3; *J. B.* 1867, 162). — Spec. Gew. 2,036, MOHS, FILHOL, 1,953 SCHIFF, 1,957 BUIGNET. — Die Krystalle verwittern schwach an der Luft; bei 100° verlieren sie 6 At. H²O, dann bei gelindem Glühen noch 1 At. KÜHN, VAN DER ZOORN (*Ed. Phil. J.* 17, 408), GRAHAM (*das.* 422). Sie verlieren, in einem trocknen Luftstrome sehr lange auf 110° erhitzt, 43,60 Proc. oder alles Wasser. PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 241). Die Krystalle, mit kochendem Wasser übergossen, werden unter Knistern undurchsichtig. SCHINDLER. 1 Th. der Krystalle löst sich in 0,923 Wasser von 17°5 zu einer Lösung von 1,4353 spec. Gew. KARSTEN. Bei 18 bis 20° enthalten 100 Th. der gesättigten Lösung 35,36 Th. wasserfreies Salz. v. HAUER (*J. B.* 1866, 59). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 41,3, bei 20° 53,0, bei 50° 66,9, bei 75° 80,4 Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*J. B.* 1855, 309). Vergl. POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 463; *Berzel. Jahresber.* 24, 151), SCHIFF (*J. B.* 1858, 36). Uebersättigte Lösungen bilden sich in durch Baumwolle filtrirter Luft. Aus dieser Lösung krystallisirt eine leichter lösliche Modification von ZnSO⁴,7H²O aus. SCHRÖDER (*Ann. Pharm.* 109, 45; *J. B.* 1858, 50). — 100 Th. einer gesättigten Lösung in Weingeist von 40 Proc. enthalten 3,48 Th. ZnSO⁴,7H²O. SCHIFF (*J. B.* 1861, 87).

			MITSCHERLICH.	THOMSON.	KÜHN.
ZnO	81	28,22	55,24	28,95	28,02
SO³	80	27,88		27,64	27,70
7 H²O	126	43,90	44,76	43,41	44,28
Zn.O².SO²,7H²O	287	100,00	100,00	100,00	100,00

Ueber die Zusammensetzung des natürlichen Zinkvitriols vergl. die im *Handwörterb. d. Chem.* 9, 961 citirten Analysen.

3. *Saures schwefelsaures Zinkoxyd.* — Zufällig erhalten. Krystallform monoklinisch. Die Krystalle von prismatischem Habitus bestehen wesentlich aus ∞P, 0P, P∞. — ∞P = 111°; 0P : ∞P = 106°; 0P : P∞ (oben) = 118°. —

Schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelsäure haltendem Wasser, und läßt beim Glühen 40 Proc. einfach-saures Salz. Löst sich etwas schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 28, 492).

			v. KOBELL.
ZnO	81	20,10	20,00
2 SO^3	160	39,70	39,66
9 H^2O	162	40,20	40,34
$Zn.O^2.(SO^2.O.H)^2,8H^2O$	403	100,00	100,00

K. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelzink.* — Zinksalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen gelbweißen Niederschlag, der beim Trocknen blaß rothgelb und durchscheinend wird. BERZELIUS.

L. *Schwefelphosphor-Schwefelzink.* — In einer Kugelröhre wird Schwefelzink mit Schwefelphosphor (P^2S) übergossen und in einem Strom von Wasserstoffgas sehr behutsam, zuletzt bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelphosphors erhitzt. Wenn durch zu starke Hitze die rothe Masse wieder weiß werden wollte, so läßt man erkalten, bis der in einer zweiten Kugel des Glasrohrs verdichtete Schwefelphosphor die Masse wieder durchdrungen hat, und erwärmt dann von Neuem. — Schön mennigrothes Pulver. — Zerfällt bei der Destillation noch unter der Glühhitze in Schwefelphosphor, welcher als blaßgelbe Flüssigkeit übergeht, und zurückbleibendes weißes Schwefelzink. Entzündet sich leicht und läßt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, geschmolzenes metaphosphors. Zinkoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung und unter Abscheidung von rothem pulvrigem Schwefelphosphor, P^3S. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 150).

			BERZELIUS.
ZnS	97	43,70	45
P^3S	125	56,30	55
ZnP^3S^2	222	100,00	100

Zink und Selen.

A. *Selenzink.* — Die Verbindung erfolgt sehr unvollständig durch Zusammenschmelzen, leicht, unter Explosion, wenn man Selendämpfe über rothglühendes Zink leitet. — Citrongelb, pulvrig. — Kalte verdünnte Salpetersäure nimmt daraus Zink unter Salpetergasentwicklung auf; das sich zuerst abscheidende Selen löst sich dann beim Erwärmen als selenige Säure. BERZELIUS.

Gewässertes Selenzink oder *Hydroselen-Zinkoxyd.* — Wässriges Selenkalium giebt mit Zinksalzen einen blaßrothen Niederschlag, welcher an der Luft durch Zersetzung des Selenwasserstoffs dunkler roth wird; nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

B. *Selenigsaures Zinkoxyd.* — 1. *Neutrales.* $Zn.O^2.SeO,2H^2O$. MUSPRATT (*Chem. Soc. Q. J.* 2, 52; *J. B.* 1849, 251). — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS. Krystallinisch. MUSPRATT. Schmilzt in der Hitze unter Wasserverlust zu einer gelben, durchsichtigen, nach dem Erkalten weißen Masse von krystallischem Bruch. Dieselbe geräth bei schwacher Weißglühhitze ins Kochen und verwandelt sich unter Sublimation von seleniger Säure in ein unschmelzbares, nicht weiter zersetzbares *basisches Salz.* BERZELIUS.

2. *Saures.* — a. *Zweifach.* 1. Durch Auflösen von 1 in seleniger Säure. Durchsichtige, rissige, gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse. BERZELIUS.

b. *Vierfach.*—Zink überzieht sich in etwas concentrirter seleniger Säure ohne Wasserzersetzung mit einer dünnen Schicht von reducirtem Selen und bildet vierfach-selenigs. Zinkoxyd. Wird die Lösung im Vacuum über Vitriolöl zum Syrup eingedampft und eine Woche ruhig hingestellt, so giebt sie große Krystalle, dem gelben chroms. Kali sehr ähnlich. — Schief rhombische Säulen. Luftbeständig, in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist farblos; schmeckt stark sauer, wird durch Säuren nicht verändert; sie trübt sich beim Erhitzen, indem sich das Salz in selenige Säure und einfach-selenigs. Zinkoxyd zersetzt. Auf gleiche Weise werden die Krystalle bei 30 oder 40° zersetzt, indem sie weiß und undurchsichtig werden; in stärkerer Hitze schmelzen sie und zersetzen sich in überdestillirendes Wasser, sublimirende selenige Säure und zurückbleibendes basisches oder neutrales Salz, je nach der Hitze. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 63, 279; *J. B.* 1847 u. 1848, 435).

			WÖHLER.
ZnO	81	13,95	14,86
4 SeO^2	445,6	76,75	76,03
3 H^2O	54	9,30	9,10
$ZnO,4SeO^2,3H^2O$	580,6	100,00	99,99

C. *Selensaures Zinkoxyd.* a. *Fünffach-gewässertes.* $Zn.O^2.SeO^2,5H^2O$. — Krystallisirt aus der Lösung bei einer Temperatur von über 30°, MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 323), am besten wenn man die gesättigte Lösung von 50° bis 30° abkühlen läßt. Bildet übersättigte Auflösungen. Spec. Gew. 2,591. Triklinisch. ∞'P, ∞P$\bar{\infty}$, ∞P', ∞P$\breve{\infty}$, 0P, ,P'$\breve{\infty}$, 3'P,$\bar{\infty}$, ,P,$\bar{\infty}$; durch Vorwalten von ∞P$\bar{\infty}$ meistens tafelförmig ausgebildet. ∞P$\breve{\infty}$: ∞P' = 128°42; ∞P' : ∞'P = 121°17'; ∞P$\bar{\infty}$: 0P = 112°35'; ∞P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 118°40'; ∞P' : 0P = 120°21'. Die vertikalen Flächen gestreift. Isomorph mit den entsprechenden Mangan- und Kobaltverbindungen. TOPSÖE (*Krystallogr.-kem. Unders. ov. de selens. Salte,* Kopenhagen 1870, 23). Ueber 50° schießt ein Salz mit geringerem Wassergehalt in weißen undurchsichtigen Krystallkrusten an, welche sich erst nach und nach in Wasser lösen. H. TOPSÖE (*Privatmittheilung*).

b. *Sechsfach-gewässertes.* $Zn.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Schießt aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und, in ebenfalls tetragonalen, aber stark verzerrten Formen, bei 0° an; ein Salz mit 7 At. Wasser wird nicht erhalten. TOPSÖE. Gegen MITSCHERLICH, nach Dem unter 15° ein rhombisches, dem Zinkvitriol isomorphes Salz mit 7 At. Wasser krystallisirt. — Tetragonal, isomorph mit sechsfach-gewässertem schwefels. (und mit selens., TOPSÖE) Nickeloxydul. MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 326; 12, 146). P, 1/2P, 0P, die Polkanten durch die Deuteropyramide P∞ abgestumpft, die Mittelecken durch das Deuteroprisma ∞P∞; seltener 1/3P und 2/3P∞. Mittelkante von P = 138°53'. Durch Vorwalten des basischen Pinakoids werden die Krystalle oft tafelförmig; bei den in der Kälte gebildeten tritt das Pinakoid zurück. MITSCHERLICH. Winkel von P = 139°4' und 97°1', die sonst beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 8' ab. Spec. Gew. = 2,325. TOPSÖE.

Zink und Jod.

A. *Jodzink.* — Beide Stoffe vereinigen sich leicht, unter schwacher Wärmeentwicklung, zu einer farblosen, leicht schmelzbaren Materie, die sich beim Erhitzen in schönen vierseitigen Nadeln sublimirt. Gay-Lussac. — Aus der wässrigen Lösung (welche man auch durch Zusammenbringen von Zink, Jod und Wasser bis zur Entfärbung erhält) schießt das Jodzink beim Abdampfen und Erkälten in wasserfreien Oktaedern an. Berthemot (*J. Pharm.* 14, 610), beim langsamen Verdunsten neben Vitriolöl in Würfeloktaedern. Rammelsberg (*Pogg.* 43, 665). Spec. Gew. 4,696. Bödeker. Spec. Gew. der Lösung s. Kremers (*Pogg.* 103, 57; 104, 133; 111, 60; *J. B.* 1858, 41; 1860, 46). — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Zinkoxyd und Joddampf. Gay-Lussac. Zieht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft neben Wasser auch Sauerstoff an und zersetzt sich. Buchner (*Repert.* 66, 204). Giebt mit Vitriolöl schweflige Säure, Jod und schwefels. Zinkoxyd. Liefert mit den Jodmetallen der Alkalien schnell zerfließende Krystalle. Die sehr concentrirte Lösung läßt bei Verdünnung mit Wasser gallertartiges Zinkoxydhydrat, frei von Jod, fallen. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
Zn	65	20,38	20,35
2 J	254	79,62	
ZnJ^2	319	100,00	

B. *Zinkoxyjodid.* — Die durch längere Digestion von Zink mit Jod und Wasser erhaltene Flüssigkeit, heiß filtrirt, trübt sich beim Erkalten unter Absatz dieser Verbindung. W. Müller (*J. pr. Chem.* 26, 441).

C. *Wässriges Zweifach-Jodzink.* — Das wässrige Jodzink nimmt unter brauner Färbung noch eben so viel Jod auf, wie es bereits enthält. Baup (*Repert.* 14, 412).

D. *Jodsaures Zinkoxyd.* — Wässrige Jodsäure wirkt anfangs auf Zink unter Aufbrausen ein, doch hört dieses wegen Bildung eines schwer löslichen Salzes bald auf. Connell (*N. Edinb. Phil. J.* 11, 72). — Man mischt die Lösung von 1 At. Zinkvitriol mit der von 2 At. jods. Natron, dampft zur Trockne ab, und zieht das schwefels. Natron durch Wasser aus. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 563). — Krystallpulver. — Entwickelt beim Glühen Joddampf und Sauerstoffgas unter Sublimation von etwas nadelförmigem Jodzink, und läßt Zinkoxyd, mit sehr wenig durch Wasser ausziehbarem Jodzink gemengt. Rammelsberg. Schmilzt und verpufft schwach auf glühenden Kohlen. Berzelius. Löst sich in 114 Th. Wasser von 15°, in 76 Th. kochendem; löst sich auch in Salpetersäure und Ammoniak. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
$Zn.O^2.(JO^2)^4$	415	92,02	91,78
2 H^2O	36	7,98	8,22
$Zn.O^2.(JO^2)^2,2H^2O$	451	100,00	100,00

E. *Ueberjodsaures Zinkoxyd.* — a. Reichlicher, amorpher Niederschlag, welchen Ammoniak, nicht bis zur Sättigung zugesetzt, im Filtrate von c erzeugt. Für 9ZnO, $2J^2O^7$, $12H^2O$ berechnen sich 34,88 Proc. Zink, 30,29 Jod; gefunden 34,88 und 30,30. Wahrscheinlich ein Gemenge. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 513; *J. B.* 1868, 166).

b. Körniges Pulver, durch Behandeln von wasserhaltigem kohlens. Zinkoxyd mit einem kleinen Ueberschuß von Ueberjodsäure. Zusammensetzung: 4ZnO, J^2O^7,

H^2O (gef. 46,20 ZnO, 51,23 J^2O^7; Rechn. 45,76 u. 51,70). LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *J. B.* 1852, 348).

c. Aus einer Zinkvitriollösung fällt Na.O.JO^3 in geringer Menge in der Kälte, reichlicher bei Erhitzen einen pulvrigen Niederschlag von 5ZnO, $2J^2O^7$, $14H^2O$ (gef. 24,24 Zn, 36,60 J; Rechn. 23,40 u. 36,58). Wahrscheinlich ein Gemenge. RAMMELSBERG.

d. Durch Behandeln von Zinkoxyd mit einem kleinen Ueberschuß von Ueberjodsäure (also ungefähr wie bei b) erhielt RAMMELSBERG ein weißes pulvriges Salz von 2ZnO, J^2O^7, $6H^2O$ (gef. 20,77 Zn, 38,36 Jod; Rechn. 20,44 u. 39,94).

e. Bei gelindem Eindampfen der Lösung von b in überschüssiger Ueberjodsäure schießen blättrige Krystalle von der Zusammensetzung 3ZnO, $2J^2O^7$, $7H^2O$, an. LANGLOIS. — Vergl. I, 2, 303 und 304.

Zink und Brom.

A. *Bromzink.* — Selbst das erhitzte Zink, auf welches man Brom tröpfelt, nimmt es nicht auf. LÖWIG. — 1. Man leitet Bromdampf über glühendes Zink, bis es in eine farblose Flüssigkeit verwandelt ist. BERTHEMOT. — 2. Man löst Zink in wässrigem Hydrobrom, was unter Wasserstoffentwicklung erfolgt, BALARD, dampft ab, und unterwirft den Rückstand der Sublimation. LÖWIG. — Krystallisirt schwierig beim Abdampfen der Lösung. Sublimirt in weißen Nadeln, zu einer hellgelben (farblosen, BERTHEMOT) Flüssigkeit schmelzbar. LÖWIG. Schmeckt süß und styptisch. Wird durch Salpetersäure zersetzt. BERTHEMOT. Spec. Gew. 3,643. BÖDEKER. Ueber specifisches Gew. und Ausdehnung der Lösung s. FRANKENHEIM (*Pogg.* 72, 422), KREMERS (*Pogg.* 103, 57; 104, 133; 108, 115; *J. B.* 1858, 41; 1859, 49). Löst sich auch in Ammoniak, in Weingeist und Aether (zu einer sehr unbeständigen Verbindung, NICKLÈS).

			BERTHEMOT.
Zn	65	28,89	29,25
2 Br	160	71,11	70,75
$ZnBr^2$	225	100,00	100,00

Wässriges Brom löst langsam etwas Zinkoxyd auf; die Lösung wirkt nicht bleichend, sondern enthält Bromzink und broms. Zinkoxyd. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 177).

B. *Bromsaures Zinkoxyd.* — Durch Auflösen von kohlens. Zinkoxyd in wässriger Bromsäure und Abdampfen erhält man luftbeständige Oktaeder mit Würfelflächen. Sie verwittern im Vacuum neben Vitriolöl. Sie schmelzen etwas über 100°, verlieren aber ihr Krystallwasser erst bei 200° völlig, bei welcher Temperatur sie sich jedoch vollständig in Bromdampf, Sauerstoff und sehr lockeres Zinkoxyd zersetzen. Sie lösen sich in 1 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 90).

			RAMMELSBERG.
ZnO	81	18,88	16,44
Br^2O^5	240	55,94	58,31
6 H^2O	108	25,18	25,25
$Zn.O^2.2BrO^2,6H^2O$	429	100,00	100,00

Zink und Chlor.

A. *Chlorzink.* — a. *Wasserfreies.* *Zinkbutter. Butyrum Zinci.* — *Bildung und Darstellung.* 1. Dünne Blättchen Zink verbrennen im Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur mit weißem Lichte zu Chlorzink. H. DAVY. Zink,

in einem Strom von trocknem Chlor nahe bis zum Schmelzen erhitzt, nimmt es unter lebhaftem Funkensprühen auf. BERZELIUS. — 2. Bei der Einwirkung von mit Wasserstoff zugeführtem Chlorsiliciumdampf auf Zinkdampf in einer glühenden Porzellanröhre bilden sich Chlorzink und krystallisirtes Silicium. Zinkdampf reducirte sogar einmal Chlorbarium oberflächlich. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* 1859, 22; *J. B.* 1859, 196). — 3. Man erhitzt 1 Th. Zinkfeile mit 2 Quecksilberchlorid, POTT, oder destillirt mit 2 Th. Salmiak bei gewechselter Vorlage. LESAGE. — 4. Bei Abdampfen der wässrigen Lösung (s. unten) und Glühen des Rückstands entweicht etwas Salzsäure und dem Chlorzink mischt sich Zinkoxyd bei. J. DAVY (*Schw.* 10, 331). MOUSSON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 240). Aber in einer Retorte kann man den Rückstand erhitzen bis zum Ueberdestilliren des Chlorzinks. POTT. BRANDT. — 5. Man destillirt gleiche Atome entwässerten Zinkvitriol und Chlorcalcium, PERSOZ (*Inst.* 1859, 169; *J. B.* 1859, 197), nicht Chlornatrium, wie früher (*Crell chem. J.* 1, 116) angegeben worden war. War das Gemenge eisenhaltig, so enthält das zuerst Uebergehende Eisen. Man erhält 4/5 der berechneten Menge.

Weißgrau, halbdurchsichtig, weich wie Wachs; schmilzt nach H. DAVY etwas über 100°, nach J. DAVY vor dem matten Rothglühen, und wird beim Erkalten erst zähe, dann fest. Spec. Gew. 2,753. BÖDEKER. Sublimirt in der Glühhitze in weißen Nadeln. — Schmeckt, auch in verdünntem Zustande, brennend und ekelerregend. PAPENGUTH (*Scher. Ann.* 2, 143). — Zerfällt in der Wärme mit Phosphorwasserstoff in salzs. Gas und Phosphorzink. H. ROSE. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl rasch alle Salzsäure, während schwefels. Zinkoxyd bleibt. A. VOGEL. — Geht mit Salmiak und Chlorkalium Verbindungen ein.

			J. DAVY.	WENZEL.
Zn	65	47,79	50	46,2
Cl^2	71	52,21	50	
$ZnCl^2$	136	100,00	100	

b. *Gewässertes Chlorzink.* — 1. Das Chlorzink zerfließt an der Luft. — 2. Das Metall, Oxyd, Hydrat und Carbonat lösen sich in wässriger Salzsäure, das erste unter Wasserstoffgasentwicklung. — 3. Zink scheidet aus sehr vielen wässrigen Chloriden die Metalle aus (s. Zinkoxyd). — 4. Durch Fällen von Zinkvitriollösung mit Chlorcalcium und Abdampfen des Filtrats. PAPENGUTH. — 5. Aus einer Lösung von 1 At. Zinkvitriol auf 2 At. Chlornatrium krystallisirt über + 10° schwefels. Zinkoxyd-Natron, bei 0° reines schwefels. Natron, während Chlorzink in Lösung bleibt. KESSLER (*J. Pharm.* [3] 36, 274; *J. B.* 1859, 198). — Die Lösung bis zur Syrupsdicke abgedampft, und, weil sie dabei etwas Säure verliert, mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, liefert kleine, höchst zerfließliche Oktaeder. SCHINDLER.

Das Chlorzink löst sich auch in Weingeist (zu einer Verbindung, GRAHAM). Ueber spec. Gew. und Ausdehnung der wässrigen Lösung s. KREMERS (*Pogg.* 103, 57; 104, 133; 115, 360; *J. B.* 1858, 41); über das Brechungsvermögen derselben siehe FOUQUÉ (*Compt. rend.* 64, 121; *J. B.* 1867, 96).

Krystallisirt.			SCHINDLER.
Zn	65	42,21	39,80
Cl^2	71	46,10	43,81
H^2O	18	11,69	16,39
$ZnCl^2,H^2O$	154	100,00	100,00

Zinnoxydul, Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd fällen aus der Lösung in der Siedhitze alles Zink, wohl als Oxychlorid. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251).

B. *Zinkoxychloride.* — a. Beim Abdampfen des wässrigen Chlorzinks bis zur Syrupsdicke entweicht Salzsäure; der Syrup gesteht daher beim Erkalten gallertartig, wohl durch Ausscheidung eines noch basischeren Salzes, welches sich bei jedesmaligem Erwärmen wieder löst. Wasser giebt mit dem Syrup einen weißen voluminösen Niederschlag. SCHINDLER. Eine ähnliche, durch Wasser fällbare Lösung erhält man durch Sättigen warmer concentrirter Salzsäure mit Zinkoxyd.

b. $ZnCl^2,3ZnO,2H^2O$. — 1. Man kocht ziemlich conc. wässriges Chlorzink mit Zinkoxyd und filtrirt; beim Erkalten fällt die Verbindung nieder. — 2. Man fällt wässriges Chlorzink durch eine unzureichende Menge von Ammoniak, und digerirt den Niederschlag mit der Flüssigkeit. Nach (1) feine, perlglänzende Oktaeder, nach (2) zartes weißes Pulver. Löst sich wenig in Wasser, besser in wässrigem Chlorzink, leicht in Säuren und ätzendem Ammoniak oder Kali. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 45).

			SCHINDLER.
$ZnCl^2$	136	32,77	32,5
3 ZnO	243	58,55	58,8
2 H^2O	36	8,68	7,7
$ZnCl^2,3ZnO,2H^2O$	415	100,00	100,0

SCHINDLER's Salz scheint bei 100° getrocknet zu sein, das bei 38° getrocknete hält 4 At. Wasser. KANE.

c. $ZnCl^2,6ZnO,6H^2O$. — 1. Scheidet sich bei Zers. von $(4NH^3,2ZnCl^2),H^2O$ oder von $NH^3,ZnCl^2$ durch Wasser ab. — 2. Fällt nieder, wenn man zu wässrigem Chlorzink so lange Ammoniak fügt, bis sich ein Theil des Niederschlags wieder löst. — Weißes, geschmackloses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Entwickelt beim Glühen Wasser und Chlorzink, und läßt einen Rückstand, aus welchem Wasser Chlorzink zieht, während eine noch oxydreichere Verbindung bleibt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 296).

	Bei 82° getrocknet.		KANE.
$ZnCl^2$	136	18,63	19,18
6 ZnO	486	66,57	65,84
6 H^2O	108	14;80	15,02
$ZnCl^2,6ZnO,6H^2O$	730	100,00	100,00

Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Verbindung hält 23,25 (10 At. = 22,56) Proc. Wasser; die bei hoher Temperatur getrocknete zieht an der Luft 15 Proc. (5 At. = 14,5) Wasser an, die sich bei 100° nicht austreiben lassen. KANE.

d. $ZnCl^2,9ZnO,3H^2O$. — 1. Fällt beim Verdünnen des Syrups a mit Wasser nieder. — 2. Wird, etwas Ammoniak haltend, dargestellt durch Fällen des wässrigen Chlorzinks mit unzureichendem Ammoniak, und baldiges Filtriren. SCHINDLER. — 3. Man fügt Kali zu wässrigem Chlorzink, bis das Gemisch anfängt alkalisch zu reagiren. KANE. — Sehr zartes weißes Pulver. Läßt sich durch Kochen mit kohlens. Kali nicht völlig von Chlor befreien. Geht bei der Digestion mit wässrigem Chlorzink in die Verbindung b über. Löst sich nicht in Wasser, schwieriger als b in Ammoniak, aber leicht in Säuren. SCHINDLER.

			SCHINDLER (1).
$ZnCl^2$	136	14,80	14,41
9 ZnO	729	79,33	79,88
3 H^2O	54	5,87	5,71
$ZnCl^2,9ZnO,3H^2O$	919	100,00	100,00

Das nach (3) erhaltene Salz erhält 5,92 Proc. Chlor und 22,68 Wasser (Rechn. für $ZnCl^2,9ZnO,14H^2O$ 6,36 und 22,56); nach völligem Austrocknen zieht es an der Luft 4 At. Wasser an. KANE.

Zinkoxychloride bilden sich, zum Theil unter merkbarer Wärmeentwicklung, wenn man Zinkoxyd mit concentrirter Zinkchloridlösung zusammenbringt. Die Masse verdickt sich, wird unter Umständen plastisch und erhärtet dann nach einiger Zeit. Streut man auf geschmolzenes und mit Oxyd überzogenes Zink einige Körner Salmiak, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine Schicht von Zinkoxychlorid, worunter das Zink blank wie Quecksilber erscheint, so vorzüglich zur Bildung von Zinklegirungen geeignet. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 146, 265; *Chem. Centr.* 1868, 883).

C. *Unterchlorigsaures Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinkoxyds in wässriger unterchloriger Säure zersetzt sich, wenn sie überschüssige Säure hält, in Sauerstoffgas, wenig Chlorgas, Chlorzink und chlors. Zinkoxyd; aber auch bei Ueberschuß von Zinkoxyd läßt sie sich nicht ohne Zersetzung abdampfen; und beim Erhitzen entwickelt sie unterchlorige Säure, wahrscheinlich mit etwas Sauerstoff, und setzt ein weißes, perlglänzendes Oxychlorid ab, welches von selbst in Chlorzink, chlors. Zinkoxyd, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas zerfällt. BALARD. — Zinkvitriol, mit überschüssigem unterchlorigs. Kalk gemischt, giebt einen aus Zinkoxyd und schwefels. Kalk bestehenden Niederschlag, und eine Flüssigkeit, welche kein Zink hält. BALARD. — 2 At. wässriges Chlor lösen 1 At. Zinkoxyd. Die wasserhelle Lösung entfärbt selbst nach viertelstündigem Kochen noch stark die Indigtinctur; beim Abdampfen zur Trockne zerfällt sie in Chlor und Zinkoxyd. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 37). Die Lösung zerfällt bei der Destillation in etwas unterchlorige Säure, welche übergeht, in gelöst bleibendes Chlorzink und niederfallendes Oxychlorid. BALARD.

D. *Chlorsaures Zinkoxyd.* — 1. Man löst kohlens. Zinkoxyd in wässriger Chlorsäure. Zink löst sich in der Säure ohne [unter schwachem] Aufbrausen zu Chlorzink und chlors. Zinkoxyd. VAUQUELIN. — 2. Man leitet Fluorsiliciumgas durch in Wasser vertheiltes kohlens. Zinkoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit der angemessenen Menge von chlors. Kali, und filtrirt vom Fluorsiliciumkalium ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 269). — 3. Die durch Zersetzung von chlors. Baryt mit schwefels. Zinkoxyd erhaltene Lösung liefert, neben Schwefelsäure verdunstet, eine sehr zerfließliche Salzmasse. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 33, 321). — Krystallisirt, wie es scheint, in Oktaedern; schmeckt sehr herb. VAUQUELIN. — Schmilzt bei 60°, giebt bei einer wenig höheren Temperatur Chlor, Sauerstoff und Wasser ab und läßt, wenn man die Hitze weit genug steigert, reines Zinkoxyd. WÄCHTER. — Zersetzt sich auf glühenden Kohlen mit gelblichem Lichte, ohne eigentliche Verpuffung. Mit Schwefelsäure färbt es sich gelblich, und riecht dann nach Unterchlorsäure, ohne die salpeters. Silberauflösung zu fällen. In Wasser und Weingeist löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 113).

			WÄCHTER.
ZnO	81	23,82	23,72
Cl^2O^5	151	44,42	
$6\ H^2O$	108	31,76	
$Zn.O^2.(ClO^2)^2,6H^2O$	340	100,00	

E. *Ueberchlorsaures Zinkoxyd.* — 1. Durch Fällen des überchlors. Baryts mit Zinkvitriol, und Abdampfen des Filtrats. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305). — 2. Wird wie das chlors. Zinkoxyd nach Weise 2 erhalten. Auf das aus 5 Th. Zinkvitriol durch überschüssiges kohlens. Natron gefällte kohlens. Zinkoxyd kommen, nach seiner Umwandlung in Fluorsiliciumzink, 4 Th. überchlors. Kali. Das bis zum Syrup abgedampfte Filtrat liefert an einem warmen Orte Krystalle. O. HENRY. — Büschelförmig vereinigte Säulen, zerfließlich, in Weingeist löslich. SERULLAS.

Zink und Fluor.

A. *Fluorzink.* — Fluorkalium, mit Zinkvitriolauflösung vermischt, erzeugt einen gallertartigen Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weißes, geschmackloses Pulver verwandelt. Dasselbe erhält man beim Digeriren der wässrigen Flußsäure mit überschüssigem Zink. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Schießt aus der Auflösung in wässriger Flußsäure beim Abdampfen in kleinen, weißen, undurchsichtigen Krystallen an. — Rhombisch, Krystalle von oktaedrischem Habitus. P = 112°46′ (makrod. Polkante), *140°50′ (brachyd. Polkante), *99°20′ (Mittelkante). Dazu tritt eine Abstumpfung der makrodiagonalen Polkante durch das Brachydoma P$\breve{\infty}$, und eine Zuschärfung der makrodiagonalen Mittelecken, aufgesetzt auf die Mittelkanten, durch das Brachyprisma ∞P$\breve{2}$. — ∞P$\breve{2}$: ∞P$\breve{2}$ = 79°7′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (an der Hauptaxe) = 132°32′; ∞P$\breve{2}$: P = 127°40′. Die gemessenen Winkel differiren von diesen berechneten bis zu 40′. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 301; *J. B.* 1860, 98). — Vom Geschmack der Zinksalze. Löst sich schwierig in reinem Wasser, etwas leichter in Flußsäure haltendem, so wie in Salz- und Salpetersäure; leicht in wässrigem Ammoniak; liefert mit den Fluormetallen der Alkalien farblose, schwer lösliche Verbindungen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 26).

			MARIGNAC.
Zn	65	37,14	37,26
2 Fl	38	21,71	
4 H^2O	72	41,15	
$ZnFl^2,4H^2O$	175	100,00	

B. *Fluorwasserstoff-Fluorzink.* — Durch Auflösen des Fluorzinks in wässriger Flußsäure; durch Auflösen des Zinks in überschüssiger wässriger Flußsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. SCHEELE, GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

C. *Fluorbor-Fluorzink.* — Man löst Zink in wässriger vierfach-fluß. Borsäure, bis sich in der Kälte kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Die Auflösung giebt beim Abdampfen einen Syrup, welcher in der Kälte gesteht und an der Luft zerfließt. BERZELIUS.

Zink und Stickstoff.

Bei Elektrolyse von mit Salmiakstücken versetztem Wasser vermittelst einer 6-paarigen GROVE'schen Batterie, deren —Pol aus einem Platindrath und deren +Pol aus einer Zinkkugel besteht, setzt sich an dem Platindrath eine schwammige, blättrige, graphitfarbene Masse ab, welche mit Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet, grau erscheint, ohne Metallglanz, von 4,6 spec. Gew. und die Elektricität leitend. 5 Gran der Substanz entwickeln beim Glühen 0,73 Cubikzoll engl. eines Gemenges von 3 bis 4 Maß Stickstoff auf 1 M. Wasserstoff (das letztere vielleicht von noch anhängendem Wasser herrührend). Die Masse löst sich in Säuren gleich Zink, aber dem entwickelten Wasserstoff ist ein wenig Stickgas beigemengt. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 98; *Pogg.* 54, 101).

A. *Zinknitrid.* Zn^3N^2. — Durch Erhitzen von Zinkamid zum dunklen Rothglühen. $3Zn(NH^2)^2 = Zn^3N^2 + 4NH^3$. — Graues Pulver, das bei Abschluß der Luft zum Rothglühen erhitzt, weder schmilzt, noch Zersetzung oder Verflüchtigung zeigt; durch Wasser wird es mit großer Heftigkeit zersetzt; damit befeuchtet, erhitzt es sich bis zum Erglühen. $Zn^3N^2 + 6H^2O = 3Zn.O^2.H^2 + 2NH^3$. FRANKLAND (*Phil. Mag.* [4] 15, 149; *J. B.* 1857, 418).

B. *Salpetrigsaures Zinkoxyd.* — Bildet sich reichlich beim Lösen von Zink in Salpetersäure, auch wenn Zink in einer Lösung von salpeters. Zinkoxyd in Ammoniak einige Zeit liegt; hier bildet sich gleichzeitig krystallisches Zinkoxydhydrat. Vogel u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 137; *J. B.* 1859, 196).

a. *Basisches.* $2ZnO,N^2O^3$ (gef. 67,98 Proc. ZnO; Rechn. 68,07). — Beim Verdunsten der Lösung von b und Behandeln mit Wasser. Weiße Blättchen. Hampe (*Ann. Pharm.* 125, 334; *J. B.* 1863, 162).

b. *Neutrales.* $Zn.O^2.(NO)^2,3H^2O$ (gef. 37,64 Proc. ZnO; Rechn. 38,39). — Durch Fällung von Zinkvitriol mit salpetrigs. Baryt und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. Zerfließliche, undeutliche Krystallmasse. Die Lösung wird von Weingeist nicht gefällt. Bei 100° entweicht Stickoxyd und ein basisches Salz bleibt zurück. Lang (*Sv. Vetensk. Akad. Handling.* 1860; *J. B.* 1862, 99).

C. *Salpetersaures Zinkoxyd.* — 1. *Basische Salze.* — a. Erwärmt man das neutrale Salz längere Zeit auf 100°, so verliert es Salpetersäure unter Bildung eines basischen Salzes, welches auf 9 At. ZnO 2 At. N^2O^5 hält. Dieses zersetzt sich mit Wasser in neutrales Salz und Zinkoxyd. Vogel u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 137; *J. B.* 1859, 196). — Bei längerem Sieden bleibt das neutrale Salz klar, bis es 42 Proc. verloren hat; der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse von (annähernd) $4ZnO,3N^2O^5,3H^2O$. Ordway (*Sill. Am. J.* [2] 27, 14; *J. B.* 1859, 113). — Erhitzt man das neutrale Salz, bis es beinahe fest geworden ist, so bleibt ein Rückstand von $8ZnO,N^2O^5,2H^2O$. Grouvelle (*Ann. Chim. Phys.* 19, 137). Erhitzt man nur, bis die geschmolzene Masse trübe wird, so läßt sie, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, ein gelbliches Pulver von derselben Zusammensetzung. Schindler.

b. Man fällt das neutrale Salz mit einer unzureichenden Menge Ammoniak. Grouvelle. Der Niederschlag hält etwas Ammoniak. Schindler.

			Grouvelle.
8 ZnO	648	78,26	78,13
N^2O^5	108	13,04	13,13
4 H^2O	72	8,70	8,74
$8ZnO,N^2O^5,4H^2O$	828	100,00	100,00

c. Das nach a von Schindler erhaltene gelbe Pulver, mit der Lösung des neutralen Salzes digerirt, schwillt auf, wird weiß und erscheint nach dem Trocknen sehr locker. Schindler.

			Schindler.
4 ZnO	324	69,23	68,90
N^2O^5	108	23,08	23,41
2 H^2O	36	7,69	7,69
$4ZnO,N^2O^5,2H^2O$	468	100,00	100,00

d. $4ZnO,N^2O^5,3H^2O$. Nadelförmige Krystalle. Gerhardt (*J. Pharm.* [3] 12, 61).

Die Lösung des neutralen Salzes nimmt namhafte Mengen von Zinkoxyd auf. Vogel u. Reischauer.

2. *Neutrales salpetersaures Zinkoxyd.* — Die Salpetersäure löst das Zink rasch unter sehr heftiger Wärmeentwicklung und unter Entbindung von Stickgas, Stickoxydul und Stickoxyd auf (s. Stickoxydul und Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle). Das Salz krystallisirt aus der sehr conc. Lösung in wasserhellen, gedrückten, gestreiften, vierseitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, von scharfem Geschmack. — Schmilzt bei 36°4, siedet bei 131°;

ORDWAY, verliert im Vacuum über Schwefelsäure $2H^2O$, VOGEL u. REISCHAUER, bei 100° dagegen nur $1H^2O$, VOGEL u. REISCHAUER, $3H^2O$, GRAHAM; durch längeres Erwärmen auf 100° Salpetersäure, VOGEL u. REISCHAUER; in einem Luftstrome bei 105° nach und nach alles Wasser, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 247); über 100° erhitzt Salpetersäure und Wasser, dann Untersalpetersäure und Sauerstoff. SCHINDLER. Vergl. 1, a. Verpufft auf glühenden Kohlen mit rother Flamme. — Zerfließt an der Luft; leicht in Wasser und Weingeist löslich. Bleioxydhydrat fällt aus der Lösung beim Kochen das Zinkoxyd vollständig als basisches Salz. DEMARÇAY.

			GRAHAM.	SCHINDLER.	PIERRE.
ZnO	81	27,28	26,94	25,6	27,09
N^2O^5	108	36,36		34,5	
6 H^2O	108	36,36		39,9	36,17
$Zn.O^2.(NO^2)^2,6H^2O$	297	100,00		100,0	

GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 17); MILLON (*Compt. rend.* 14, 905).

D. *Zinkamid.* $Zn.2NH^2$. — Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl entwickelt sich reichlich Aethylwasserstoff und Zinkamid scheidet sich aus. $Zn.(C^2H^5)^2 + 2NH^3 = Zn.2NH^2 + 2C^2H^6$. Weiß, amorph, unlöslich in Aether, zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Ammoniak. $Zn.2NH^2 + 2H^2O = 2NH^3 + Zn.O^2.H^2$. Läßt sich bis auf 200° erhitzen, ohne zersetzt zu werden (vergl. A). FRANKLAND (*Phil. Mag.* [4] 15, 149; *J. B.* 1857, 418). Mit trocknem Chlorwasserstoff bildet es $ZnCl^2,2NH^4Cl$. PELTZER (*Ann. Pharm.* 134, 52; *J. B.* 1865, 230).

E. *Zinkammonium.* — Flüssiges Ammoniak wirkt auf Zink nicht ein. Durch Einwirkung von Natriumammonium auf Zinkoxydammoniak. $(NH^3Na)^2 + 2NH^3,ZnO = (NH^3Na)^2O + 2NH^3.Zn$. In den einen Schenkel einer W-förmig gebogenen Röhre wird Chlorsilber eingefüllt und mit trocknem Ammoniak gesättigt; in den anderen bringt man äquivalente Mengen von Zinkoxyd und Natrium. Die Röhre wird an beiden Enden zugeschmolzen und durch Eintauchen des Chlorsilberschenkels in ein siedendes Chlorcalciumbad das Ammoniak ausgetrieben. Hierbei absorbirt das Zinkoxyd sehr viel Ammoniak, noch bevor sich Natriumammonium bildet. Dann tritt die Wechselwirkung leicht und schnell ein. — Die Verbindung zerfällt leicht, bei 12 bis 15° doch erst im Verlauf eines Tages. — Tief blaue, stark metallglänzende Flüssigkeit. WEYL (*Pogg.* 123, 353; *J. B.* 1864, 165).

F. *Zinkoxyd-Ammoniak.* — Ueber Bildung des wasserfreien s. E. — Auf einem Ziegelstein von einer gemauerten Abortsgrube beobachtete MALAGUTI (*Compt. rend.* 62, 413; *J. B.* 1866, 221) gelblichweiße, anscheinend rhombische, kleine Krystalle. Vergl. A. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 99, 256). — 1. Das Zinkoxydhydrat löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. — Geglühtes Zinkoxyd löst sich nach FIRNHABER (*Schw.* 42, 246) nicht, nach SCHINDLER sehr wenig; aber Spuren verschiedener Ammoniak- oder Kalisalze begünstigen nach SCHINDLER auffallend die Lösung. Am kräftigsten wirken die Salze der Phosphorsäure, hierauf folgen die der Arsen-, Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Kohlen-, Wein-, Citronsäure und endlich die der schwefligen Säure. — 2. Zink, unter Ammoniak mit Eisen in Berührung, löst sich unter Wasserstoffentwicklung langsam zu Zinkoxyd-Ammoniak. RUNGE (*Pogg.* 16, 129). Auf diese Art läßt sich eine höchst concentrirte Lösung erhalten; 100 Th. einer solchen, aus welcher sich schon Krystalle von Zinkoxydhydrat abgesetzt hatten, hielten 3,95 Th. (1 At.) Zinkoxyd auf 7,68 Th. (etwas über 8 At.) Ammoniak. SCHINDLER. Ohne Eisen erfolgt die Lösung langsamer. — Die Lösung ist farblos.

Die gesättigte trübt sich mit größeren Wassermengen. — Die Lösung (1), an der Luft verdunstend, giebt Nadeln [wohl von kohlens. Zinkoxyd-Ammoniak], beim Abdampfen im Sandbade läßt sie eine geruchlose, in Wasser lösliche, mit Kali Ammoniak entwickelnde Masse. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 60). Baryt-, Strontian- und Kalkwasser fällen aus der Lösung einen Theil des Zinkoxyds in Verbindung mit dem Erdalkali. BERZELIUS.

			MALAGUTI.
3 ZnO	243	46,11	48,00
4 NH^3	68	12,90	12,55
12 H^2O	216	40,99	39,45
$3ZnO,4NH^3,12H^2O$	527	100,00	100,00

G. *Kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — a. 1. Zinkfeile und Zinkoxyd lösen sich in wässrigem kohlens. Ammoniak leicht auf, erstere unter lebhaftem Aufbrausen, letzteres unter Erhitzung. Die Auflösung liefert beim Abdampfen weiße, seidenglänzende Krystalle. Die gesättigte Auflösung wird durch überschüssiges Wasser getrübt, und durch Säuren weiß gefällt. LASONNE (*Crell chem. J.* 5, 59), ROLOFF (*A. Gehl.* 6, 443). — 2. Tröpfelt man Chlorzink in überschüssiges Ammoniak, fügt kohlens. Ammoniak hinzu, und setzt das Gemisch der Luft aus, so entstehen im Verhältniß, als das Ammoniak verdunstet, sternförmig vereinigte Nadeln, nicht in Wasser löslich, an der Luft milchweiß werdend, und so lange Ammoniak aushauchend, bis sie in die folgende Verbindung b verwandelt sind. WÖHLER (*Pogg.* 28, 616). — 3. Wenn man frisch gefälltes kohlens. Zinkoxyd mit einer Lösung von kohlens. Ammon auswäscht, so setzt das Filtrat, je nach den Umständen einzelne rectanguläre Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln ab; zuweilen verwandelt sich der ganze Filterinhalt in solche. — Das Salz wird durch kaltes Wasser langsam matt und geht in Pseudomorphosen von basisch-kohlens. Zinkoxyd, $8ZnO,3CO^2,6H^2O$, über. An der Luft verändert es sich nicht, auch nicht durch Kochen mit Weingeist. Vorsichtig erhitzt giebt es ein Sublimat von wasserfreiem kohlens. Ammon. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 10, 474).

			FAVRE (3).
N	14	9,86	10,20
3 H	3	2,11	2,60
ZnO	81	57,04	57,21
CO^2	44	30,99	30,90
NH^3,ZnO,CO^2	142	100,00	100,91

b. Weißes Pulver, entwickelt beim Erhitzen noch viel kohlens. Ammoniak und Wasser und läßt 62,2 Proc. Zinkoxyd. WÖHLER. Digerirt man überschüssiges Zinkoxyd mit wässrigem kohlens. Ammoniak, so erhält man ein krystallisches Pulver. BONNET.

H. *Bor-Stickstoffzink?* — 2 Th. verglaste Borsäure, mit 5 Th. Cyanzink im verschlossenen Kohlentiegel 1 St. weißgeglüht, liefern eine weiße Masse. Dieselbe färbt die äußere Löthrohrflamme grün, ohne zu schmelzen, verbrennt in schmelzendem chlors. Kali mit blaßblauem Lichte, entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat viel Ammoniak, wird aber selbst in der Glühhitze nicht durch Chlor zersetzt. BALMAIN (*Phil. Mag. J.* 21, 270).

I. *Orthophosphorsaures Ammonium-Zinkoxyd.* — a. $Zn.NH^4.O^3.PO$. Beim Erhitzen der gemischten Lösungen von Zinkvitriol mit überschüssigem phosphors. Ammoniak auf 80⁰ oder darüber und Digeriren des Niederschlags mit der Lösung. DEBRAY (*Compt. rend.* 59, 40; *J. B.* 1864, 130).

b. *Gewässertes.* — Man fällt Zinkvitriol bei gewöhnlicher Temp. mit phosphors. Ammoniak, digerirt, bis der Niederschlag krystallisch wird, wäscht, preßt zwischen Fließpapier und trocknet. BETTE (*Ann. Pharm.* 15, 129). DEBRAY (vergl. a) wendet einen Ueberschuß von phosphors. Ammoniak an, BETTE einen solchen von Ammoniak, HEINTZ (*Ann. Pharm.* 143, 156; *Chem. Centr.* 1868, 441) so viel Ammoniak, daß der Niederschlag sich löst, wo das Salz bei freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks sich krystallisch ausscheidet. — Farblose, mikroskopische rechtwinklige Tafeln. HEINTZ. Löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammon, Kali und Natron. BETTE.

			BETTE.
2 NH^3	34	8,67	8,65
2 ZnO	162	41,33	47,55
P^2O^5	142	36,22	31,78
3 H^2O	54	13,78	12,02
$Zn.NH^4.O^3.PO,H^2O$	392	100,00	100,00

Oder:			HEINTZ.
$(NH^4)^2O$	52	13,27	13,73
2 ZnO	162	41,33	41,65
P^2O^5	142	36,22	35,39
2 H^2O	36	9,18	8,25
$Zn.NH^4.O^3.PO,H^2O$	392	100,00	99,02

c. $ZnH.O^3.PO,NH^4.H^2.O^3.PO,H^2O$. — Scheidet sich durch freiwilliges Verdunsten vermischter saurer Lösungen von Chlorzink und phosphors. Ammoniak in schönen unlöslichen Krystallen ab. DEBRAY.

d. Setzt sich aus den vermischten Lösungen von Zinkvitriol in Ammoniak und einer stark ammoniakalischen Lösung von Phosphorsäure in einigen Tagen in mikroskopischen Schuppen ab. SCHWEIKERT (*Ann. Pharm.* 145, 57; *Chem. Centr.* 1868, 720). Vergl. e.

			ROTHER.	SCHWEIKERT.
4 $(NH^4)^2O$	208	18,57	18,24	18,38
6 ZnO	486	43,39	43,28	43,58
3 P^2O^5	426	38,04	38,06	38,33
$8NH^3,6ZnO,3P^2O^5,4H^2O$	1120	100,00	99,58	100,29

e. Aus der Lösung zur Darstellung von (d) schießt in der Winterkälte dieses Salz in undeutlichen Blättchen an. Durch langes Liegen geht es in (d) über. ROTHER (*Ann. Pharm.* 143, 356; *Chem. Centr.* 1868, 442).

			ROTHER.
3 NH^3	51	10,22	9,40
2 ZnO	162	32,46	32,07
P^2O^5	142	28,46	27,92
8 H^2O	144	28,86	29,71
$3NH^3.2ZnO,P^2O^5,8H^2O$	499	100,00	99,10

J. *Pyrophosphorsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Man versetzt Chlorzink mit so viel Salmiak, daß Ammoniak keinen Niederschlag mehr darin bewirkt, und fügt dann ein Gemisch von pyrophosphors. Natron und Ammoniak hinzu. Der Niederschlag wird gewaschen, bis das Wasser nicht mehr Silberlösung trübt, zwischen Papier ausgepreßt und getrocknet. Lockere Flocken. BETTE.

			BETTE.
4 NH^3	68	5,95	5,78
6 ZnO	486	42,55	42,13
3 P^2O^5	426	37,30	37,31
9 H^2O	162	14,20	14,78
$4NH^3,6ZnO,3P^2O^5,9H^2O$	1142	100,00	100,00

K. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Man fällt mit Salmiak versetzten Zinkvitriol durch die mit Ammoniak versetzte Lösung des verglasten metaphosphors. Natrons. Der sogleich entstehende weiße Niederschlag ballt sich zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Nach dem Trocknen stellt er ein weißes Pulver dar. Dieses hält in 100: Ammoniak 6,50, Zinkoxyd 46,45, Phosphorsäure 33,68, Wasser 13,37; und ist vielleicht ein Gemenge eines gewöhnlichen und eines metaphosphors. Doppelsalzes. BETTE.

L. *Pyrophosphaminsaures Zinkoxyd.* — Durch Erhitzen eines pyrophosphamins. Alkalis mit der überschüssigen sauren Lösung eines Zinksalzes. Weißes körniges Pulver. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. Q. J.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 151).

			GLADSTONE u. HOLMES.
3 Zn	195	35,91	35,63
4 P	124	22,83	22,28
2 N	28	5,16	5,12
4 H	4	0,74	
12 O	192	35,36	
$Zn^3.O^6.(P^2NH^2O^3)^2$	543	100,00	

M. *Pyrophosphodiaminsaures Zinkoxyd.* — Durch Doppelzersetzung. Gelatinöser Niederschlag, nach dem Trocknen weißes Pulver. GLADSTONE u. HOLMES.

			GLADSTONE u. HOLMES.
Zn	65	27,20	26,84
2 P	62	25,94	25,41
2 N	28	11,72	11,77
4 H	4	1,67	
5 O	80	33,47	
$Zn.O^2.P^2N^2H^3O^3$	237	100,00	

N. *Pyrophosphotriaminsaures Zinkoxyd.* — Unlöslich. GLADSTONE u. HOLMES.

O. *Unterschwefligsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Wässriges unterschwefligs. Zinkoxyd mit Ammoniak übersättigt, dann mit absolutem Weingeist gemischt, setzt das Salz in weißen Nadeln ab. Wasser zersetzt sie unter Abscheidung flockigen Zinkoxyds. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 62).

			RAMMELSBERG.
2 NH^3	34	16,11	
ZnO	81	38,39	39,62
S^2O^2	96	45,50	
$2NH^3,ZnO,S^2O^2$	211	100,00	

P. *Schwefligsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Man löst schwefligs. Zinkoxyd in Ammon und dampft bei gelinder Wärme ein. Krystallkrusten, die nach Ammoniak riechen und durch Wasser zersetzt werden, indem zinkfreies schwefligs. Ammoniak sich löst. RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 255).

			RAMMELSBERG.
NH^3	17	10,49	10,33
ZnO	81	50,00	50,70
SO^2	64	39,51	
NH^3,ZnO,SO^2	162	100,00	

Q. *Unterschwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Erwärmtes wässriges Ammon, mit unterschwefels. Zink gesättigt, giebt beim Erkalten kleine Säulen. Diese zersetzen sich mit Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 297).

			RAMMELSBERG.
4 NH^3	68	23,21	22,53
ZnO	81	27,64	27,50
S^2O^5	144	49,15	
$4NH^3,ZnO,S^2O^5$	293	100,00	

R. *Schwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — 1. *Basisches.* Bisweilen im Handel vorkommende Zinkblumen sind dieses Salz. — Fällt nieder, wenn

man eine kochende Lösung des Zinkvitriols mit Ammoniak übersättigt und kocht, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. SCHINDLER (*Repert.* 31, 20).

			SCHINDLER.
4 NH^3	68	12,50	12,00
4 ZnO	324	59,56	59,33
SO^3	80	14,71	14,66
4 H^2O	72	13, 3	13,33
$4NH^3,4ZnO,SO^3,4H^2O$	544	100,00	99,32

Die Lösung des vier- oder zweibasisch-schwefels. Zinkoxyds (III, 21) in Ammoniak liefert bei Weingeistzusatz keine Krystalle, aber bei Verdünnung mit Wasser einen Niederschlag, welcher um so weniger Säure und Ammoniak hält, je stärker die Verdünnung. Wässriger Zinkvitriol mit nur so viel Ammoniak versetzt, daß der Niederschlag gerade wieder verschwindet, trübt sich nicht mit kleineren Wassermengen, giebt mit größeren pulvrige, mit noch größeren gallertartige Niederschläge, welche Zinkoxyd Schwefelsäure und Ammoniak halten, und mit noch mehr Wasser ein schweres Pulver, welches fast reines Oxydhydrat ist. Die mit Ammoniak übersättigte Zinkvitriollösung, längere Zeit der Luft dargeboten, setzt vierbasisch-schwefels. Zinkoxyd ab, während ein schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak gelöst bleibt. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 57).

2. *Neutrales.* — a. Leitet man Ammoniak durch eine heiß gesättigte Lösung des Zinkvitriols, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, so setzen sich beim Erkalten flockige Körner von $2NH^3,ZnO,SO^3,H^2O$ ab. Eben so, wenn man die vom Niederschlage geschiedene Flüssigkeit abdampft oder warm erhält. Bei gewöhnl. Temperatur verdunstet, liefert sie dagegen durchsichtige Krystalle von $4NH^3,ZnO,SO^3,4H^2O$. Diese werden durch Trocknen sogleich undurchsichtig, indem sie $2H^2O$ verlieren. Erhält man sie einige Zeit zwischen 27 und 38°, so verlieren sie noch $1H^2O$ und zerfallen zu einem weißen Pulver. Dieses verliert bei 100° Wasser und Ammoniak. Erhitzt man es bis zu anfangendem Schmelzen, so verliert es $2NH^3$ und läßt eine gummiartige Masse von $2NH^3,ZnO,SO^3,H^2O$. Nach längerem Schmelzen verliert dieses Salz $1H^2O$ und bei allmählich gesteigerter Hitze alles Ammoniak. — Die Krystalle $4NH^3,ZnO,SO^3,4H^2O$ sind in Wasser löslich. Die Verbindungen $2NH^3,ZnO,SO^3$ und $2NH^3,ZnO,SO^3,H^2O$ zersetzen sich mit Wasser, indem sich $4NH^3,ZnO,SO^3,4H^2O$ nebst schwefels. Ammon löst und sich das basische Salz $6ZnO,SO^3,10H^2O$ abscheidet. Die frischen Krystalle lassen beim Erhitzen 54,66 Proc. $Zn.O^2.SO^2$ (Rechn. 53,49), die verwitterten 60 (Rechn. 60,76), das bei 38° erhaltene Pulver 66,07 (Rechn. 65,18), die flockigen Körner 75,92 (Rechn. 75,59). Das verwitterte Salz läßt bis zu anfangendem Schmelzen erhitzt 80,29 Proc. von dem gummiartigen (Rechn. 80,38). KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 304).

b. $5NH^3,ZnO,SO^3$. — 100 Th. trockner Zinkvitriol verschlucken rasch unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weißen Pulver 51,22 Th. Ammoniak (Rechn. 52,79 Th.). Die Verbindung löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxydhydrat. H. ROSE (*Pogg.* 20, 149).

S. *Schwefelsaures Ammonium-Zinkoxyd.* — Wasserhelle, harte, herbschmeckende Krystalle. Monoklinisch, nach MITSCHERLICH genau von der Form der schwefels. Ammoniak-Magnesia. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 1; *J. B.* 1857, 218) beobachtete $\infty P\infty$, ∞P, $\infty P\grave{2}$, $\infty P\grave{3}$, $\infty P\breve{\infty}$ (die Flächen dieser Zone wenig ausgedehnt), 0P, $P\grave{\infty}$, $2P\grave{\infty}$, die Hemipyramiden P und —P und das Orthodoma $2P\infty$. — $\infty P : \infty P = {}^*109°42'$; $\infty P\grave{\infty} : \infty P\grave{3} = 154°40'$; $\infty P\grave{\infty} : \infty P\grave{2} = 144°37'$; $\infty P\grave{\infty} : \infty P = 125°9'$; $0P : -P = 145°58'$; $0P : \infty P = {}^*103°37'$; 0P : P (vorn) = 45°7'; $0P : \infty P\infty = 106°48'$; $0P : 2P\infty = {}^*64°56'$; $-P : -P = 141°16'$; P : P =

130°22'; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 128°52'; 0P : 2P$\bar{\infty}$ = 136°16'. — Ueber die optischen Eigenschaften siehe Sénarmont *(Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 391; *J. B.* 1851, 166). — Spec. Gew. 1,910. Schiff. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 7,3, bei 10° 8,8, bei 13° 10,0, bei 15° 12,5, bei 20° 12,6, bei 30° 16,5, bei 45° 21,7, bei 60° 29,7, bei 75° 37,8, bei 85° 46,2 Th. wasserfreies Salz. Tobler (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310).

			Tassaert.	Pierre.
2 NH^3	34	8,48	8,04	
ZnO	81	20,20	19,74	19,49
2 SO^3	160	39,90	39,90	38,73
7 H^2O	126	31.42	30,90	
Spuren von FeO zufällig			1,42	
$(NH^4)^2.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,6H^2O$	401	100,00	100,00	

Nach Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 244) hält das Salz 7 At. H^2O und krystallisirt in leicht verwitternden Rhomboedern.

T. *Thiophosphodiaminsaures Zinkoxyd.* — Durch Doppelzersetzung. Weißer, flockiger Niederschlag, in verdünnter Säure und Ammon leicht löslich. Gladstone u. Holmes *(Chem. Soc. Qu. J.* [2] 3, 1; *J. B.* 1865, 159).

			Gladstone u. Holmes.
Zn	65	22,65	22,28
2 P	62	21,60	21,82
4 N	56	19,52	19,29
8 H	8	2,78	
2 S	64	22,30	21,94
2 O	32	11,15	
$Zn.2(PN^2H^4SO)$	287	100,00	

U. *Selens. Ammonium-Zinkoxyd.* $(NH^4)^2.O^2.SeO^2,Zn.O^2,SeO^2,6H^2O$. — Farblose Krystalle von 2,200 spec. Gew. Monoklinisch, isomorph mit dem entsprechenden schwefels. Salze. In den Combinationen herrscht das Prisma ∞P und das basische Pinakoid 0P vor; untergeordnet erscheinen das Klinoprisma ∞P$\grave{2}$, das Klinopinakoid ∞P$\grave{\infty}$, das Klinodoma P$\grave{\infty}$, die Hemipyramide P und das Orthodoma 2P∞. Basisches Pinakoid und Prisma gestreift parallel mit den Combinationskanten zwischen ihnen und dem Klinopinakoide, und haben daher Seidenglanz. ∞P : ∞P = *70°55' (an den Enden der Orthodiagonale); ∞P : 0P = *103°7'5; ∞P : P$\grave{\infty}$ = 117°15'; ∞P : ∞P$\grave{2}$ = 160°32'; P$\grave{\infty}$: 0P = 154°4'; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (an den Enden der Orthodiagonale) = 51°52'; 0P : 2P∞ (vorn) = 64°41'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 16' ab. Topsöe *(Selens. Salte,* Kopenhagen 1870, 41).

V. *Jodzink-Ammoniak.* — a. Die Lösung des Jodzinks in wässrigem Ammoniak, freiwillig verdunstend, liefert wasserfreie, weiße, stark glänzende, luftbeständige Säulen, welche beim Erhitzen zerfallen, sich gegen kaltes wie b verhalten, und sich leicht in Säuren lösen. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 152). Krystallform rhombisch. Vorwaltend die beiden Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$ und ∞P$\breve{\infty}$, eine quadratische Säule bildend, welche nach oben durch das Oktaeder P und das Brachydoma P$\breve{\infty}$ begrenzt werden; gewöhnlich herrscht letztere Form über P vor, und häufig dehnt sich die eine Fläche von P$\breve{\infty}$ so aus, daß sie als schiefe Endfläche der Säule erscheint. Brachypinakoid perlglänzend, sonst Glasglanz. An P sind die Polkanten = 130°2' und 115°44'; die Mittelkante = 85°38'. P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = 120°10'; P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = *119°55'; P : ∞P$\breve{\infty}$ = 122°8'; P : ∞P$\bar{\infty}$ = 114°59'; P : P$\breve{\infty}$ = *147°52'. Rammelsberg (*Pogg.* 90, 19; *J. B.* 1853, 366).

			Rammelsberg.
4 NH^3	68	17,57	
Zn	65	16,80	16,66
2 J	254	65,63	
$4NH^3,ZnJ^2$	387	100,00	

b. $5NH^3,ZnJ^2$. — 100 Th. Jodzink, dem Strome von trocknem Ammoniakgas dargeboten, absorbiren 26,922 Th. (Rechn. 26,65 Th.) unter Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weißen lockeren Pulver. Kaltes Wasser zersetzt dasselbe unter Abscheidung von jodfreiem Zinkoxyd; doch löst sich auch etwas Zink. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 152).

Ein in breiten, violetten Tafeln krystallisirendes Superjodid von Zinkammonium erwähnt kurz BLOMSTRAND (*Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 296).

W. *Jodzinkammonium.* — Ein wässriges Gemisch von Jodzink und Jodammonium liefert beim Verdunsten neben Vitriolöl äußerst zerfließliche Krystalle. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 665).

			RAMMELSBERG.
2 NH^4	36	5,91	
Zn	65	10,67	10,27
4 J	508	83,42	80,64
$2NH^4J,ZnJ^2$	609	100,00	

X. *Jodsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Scheidet sich aus der Auflösung des jods. Zinkoxyds in wässrigem Ammoniak bei freiwilligem Verdunsten in rhombischen Säulen, bei Weingeistzusatz als weißes Krystallpulver ab. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft durch Verlust von Ammoniak. Sie schmelzen beim Erhitzen und lassen Zinkoxyd. Sie werden durch Wasser zersetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 563).

			RAMMELSBERG.
8 NH^3	136	9,84	10,64
3 ZnO	243	17,60	18,03
3 J^2O^5	1002	72,56	71,33
$8NH^3,3ZnO,3J^2O^5$	1381	100,00	100,00

Y. *Bromzink-Ammoniak.* — Concentrirtes wässriges Bromzink, mit Ammoniak übersättigt und verdunstet, liefert farblose Oktaeder, welche beim Erhitzen unter Schmelzung alles Ammoniak verlieren, und sich mit Wasser, besonders in der Wärme, völlig in Zinkoxyd und in eine zinkfreie Lösung von Bromammonium zersetzen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 240).

			RAMMELSBERG.
2 NH^3	34	13,13	12,98
Zn	65	25,09	25,82
2 Br	160	61,78	59,87
$2NH^3,ZnBr^2$	259	100,00	98,67

Z. *Bromzinkammonium.* $2NH^4Br,ZnBr^2$. — Wird wie die Jodverbindung dargestellt. Spec. Gew. 2,625. BOEDEKER (*J. B.* 1860, 17).

AA. *Bromsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Wässriges broms. Zinkoxyd, so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, giebt beim Verdunsten, am besten unter einer Glocke neben Kalihydrat oder Kalk, kleine Säulen. (Weingeist fällt aus der Flüssigkeit blos Zinkoxydhydrat.) Diese zersetzen sich beim Erhitzen zischend unter Hin- und Herfahren und Freiwerden von Brom. Sie zerfallen mit Wasser in Zinkoxyd und sich lösendes broms. Ammoniak. Sie werden an der Luft feucht und gelb unter Entwicklung von Brom und theilen hierauf dem Wasser auch Bromzink mit. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 90).

			RAMMELSBERG.
2 NH^3	34	8,32	8,52
ZnO	81	19,80	19,41
Br^2O^5	240	58,68	
3 H^2O	54	13,29	
$2NH^3,ZnO,Br^2O^5,3H^2O$	409	100,00	

BB. *Chlorzink-Ammoniak.* — a. $5NH^3,ZnCl^2,H^2O$. — Man löst allmählich unter Abkühlung festes Chlorzink in starker Ammoniakflüssigkeit, und leitet zuletzt, wenn die Lösung nur noch langsam erfolgt, Ammoniakgas ein. Sobald sich in der Kälte ein reichlicher krystallischer Niederschlag gebildet hat, verschließt man das Gefäß und erwärmt gelinde bis zur Lösung. Beim Erkalten schießen Reguläroktaeder mit treppenförmig ausgehöhlten Flächen an. Sie verlieren an der Luft sogleich Ammoniak, werden feucht, wie zerfressen und zerfließen zuletzt. Leicht in Wasser löslich. DIVERS (*Chem. News* 18, 13; *J. B.* 1868, 239).

b. $4NH^3,ZnCl^2,H^2O$. — Man leitet durch heiße concentrirte Chlorzinklösung Ammoniakgas, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat und läßt erkalten. Perlglänzende, talkartig anzufühlende Blättchen. KANE. MARIGNAC. Gef. 31,40 Proc. Chlor. KANE. (Rechn. 31,98.) Nach DEHÉRAIN ist die Verbindung wasserfrei. Gef. 33,6 Proc. Zink (Rechn. 31,86).

c. $2NH^3,ZnCl^2$. — 1. Schießt beim Abdampfen der Mutterlauge von b in glasglänzenden, luftbeständigen Krystallen an. KANE. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 1; *J. B.* 1857, 217). DEHÉRAIN. — 2. Bleibt beim Erhitzen von b bis 149°. KANE. — 3. Bei Lösung von Zink in Salmiaklösung mit Hülfe von Kupferchlorid, Kupfer oder Silber. RITTHAUSEN (*J. pr. Chem.* 60, 473; *J. B.* 1853, 366). — Rhombisch. Das Prisma ∞P mit einer auf die spitzen Kanten aufgesetzten Zuschärfung durch das Brachydoma $P\breve{\infty}$; dazu treten untergeordnet auf das basische Pinakoid 0P und das Makrodoma $P\bar{\infty}$. — $\infty P : \infty P = *94°56'$; $\infty P : P\breve{\infty} = *117°47'$; $\infty P : P\bar{\infty} = 122°3'$; $0P : P\breve{\infty} = 136°24'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ über $0P = 92°49'$; $0P : P\bar{\infty} = 133°56'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = 87°53'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten von 0 bis 11' ab. Zwillinge; Zwillingsebene $= \infty P$. MARIGNAC. — Entwickelt bei Erwärmen nur Ammoniak, löst sich nicht völlig in Wasser, läßt sich aus heißer Salmiaklösung umkrystallisiren. RITTHAUSEN.

			KANE.	RITTHAUSEN.	MARIGNAC.	DEHÉRAIN.
2 NH^3	34	20,00			19,77	
Zn	65	38,23	35,61	38,18	37,28	37,6
2 Cl	71	41,77	39,47	41,38	41,10	
$2NH^3,ZnCl^2$	170	100,00			98,15	

Nach KANE hält das Salz $^1/_2$ H^2O.

d. $NH^3,ZnCl^2$ [gef. 42,5 Proc. Zink; Rechn. 42,48. DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* 1861, 51)]. — Nach GROUVELLE absorbirt Chlorzink Ammoniakgas, und zwar nach PERSOZ 1 At. und nur in der Hitze. — Bleibt beim Schmelzen von b oder c als eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer bernsteingelben, gummiartigen, sehr wenig krystallischen Masse wird. Läßt sich bei Rothglühhitze unzersetzt destilliren und zerfällt mit Wasser in die sich lösende Verbindung (c) und unlösliches Oxychlorid, $ZnCl^2,6ZnO,10H^2O$. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290).

CC. *Chlorzinkammonium.* — a. $NH^4Cl,ZnCl^2,2H^2O$. — Beim Vermischen der Lösungen von 1 Th. Salmiak und 2 Th. Chlorzink. Krystallform wie die des entsprechenden Mangan- und Kupferoxyddoppelsalzes, Combinationen von ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $+P\infty$, $-P\infty$. Sehr leicht löslich, fast zerfließlich. Verliert bei 135° alles Wasser. HAUTZ (*Ann. Pharm.* 66, 287; *Chem. Centr.* 1848, 794).

			HAUTZ.
NH^4	18	7,98	8,00
Zn	65	28,83	29,05
3 Cl	106,5	47,23	46,46
2 H^2O	36	15,96	16,26
$NH^4Cl,ZnCl^2,2H^2O$	225,5	100,00	99,77

b. $2NH^4Cl,ZnCl^2$. — Beim Abdampfen einer gemischten Lösung von Salmiak und Chlorzink. Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 250). Rammelsberg (*Pogg.* 94, 507; *Chem. Centr.* 1855, 345). Schießt aus der Mutterlauge von (d) in dünnen Blättchen an. Marignac (*Ann. min.* [5] 12, 1; *J. B.* 1857, 218). Spec. Gew. 1,879, Schiff; 1,72 bis 1,77, Bödeker u. Ehlers. Rhombisch. Das Prisma ∞P, das Brachyprisma ∞P̆2, so wie das Makro- und das Brachypinakoid bilden eine Zone, welche durch Vorwalten des Brachypinakoides tafelartig erscheint. Dazu kommt das Brachydoma P̆∞ und bisweilen 3P̆∞. Sehr selten das primitive Oktaeder P. — ∞P̆∞ : ∞P̆2 = 145°20'; ∞P̆∞ : ∞P = 125°52'; ∞P̆∞ : 3P̆∞ = 149°29'; ∞P̆∞ : P̆∞ = 119°29'; ∞P : P = 133°59'; ∞P̆∞ : P = 124°15'; P : P = 111°30', 131°58' (Polkanten); ∞P̆∞ : P = 114°1'. Marignac berechnete diese Winkel unter der Voraussetzung, daß das Prisma ∞P dieses Körpers übereinstimme mit 2P̆∞ von d. Die beobachteten Winkel differiren von den hier berechneten bis zu 46'.

			Pierre.	Rammelsberg.	Marignac.	Dehérain.
2 NH^4	36	14,82		15,32		
Zn	65	26,75	26,65	26,47	27,52	25,3
4 Cl	142	58,43	58,66		57,62	56,8
$2NH^4Cl,ZnCl^2$	243	100,00				

c. $2NH^4Cl,ZnCl^2,H^2O$. — Schießt beim Abdampfen einer Lösung von 1 Th. Zinkoxyd in concentrirter Salzsäure mit 1 Th. Salmiak versetzt und unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure in wasserhellen, rectangulären Säulen an. Schindler (*Mag. Pharm.* 36, 47). Hautz erhielt das Salz in großen, glänzenden Blättchen. Von scharf metallischem Geschmack; hält sich an trockner, zerfließt an feuchter Luft. Schindler. Löst sich in $^2/_3$ Th. [$^1/_2$ Th., Hautz] kaltem Wasser unter starker Kälteerzeugung und in 0,28 kochendem. Golfier-Bassayre (*Ann. Chim. Phys.* 70, 344). — Zinkoxyd löst sich in wässrigem Salmiak. Thénard (*Schw. J.* 10, 428). Beim Auflösen des Hydrats in gelinde erwärmtem Salmiak bildet sich beim Erkalten die Verbindung c. Kocht man aber, so entsteht das Oxychlorid a (III, 30). Schindler.

			Hautz.
2 NH^4	36	13,80	
Zn	65	24,90	25,16
4 Cl	142	54,40	54,90
H^2O	18	6,90	7,40
$2NH^4Cl,ZnCl^2,H^2O$	261	100,00	

Oder:

			Schindler.
2 NH^4Cl	107	41,00	41,20
$ZnCl^2$	136	52,10	52,09
H^2O	18	6,90	6,71
$2NH^4Cl,ZnCl^2,H^2O$	261	100,00	100,00

d. $3NH^4Cl,ZnCl^2$. — Bei allmählichem Abdampfen einer Lösung von etwa 2 At. Salmiak und 1 At. Chlorzink krystallisirt dieses Salz zuerst aus (vor der Verbindung b, mit welcher es merkwürdiger Weise isomorph ist, doch bilden sie nie gemischte Krystalle). Marignac. Rhombisch. Combinationen eines rhombischen Prismas ∞P, mit den Pinakoiden ∞P̄∞, ∞P̆∞, durch deren Vorwalten die Krystalle das Aussehen einer oblongen Säule erhalten, deren Kanten durch ∞P abgestumpft sind. Dazu kommt das Oktaeder P, stark beeinträchtigt durch die Brachydomen P̆∞ und 2P̆∞. Die Flächen an den Enden der Hauptaxe oft sehr unsymmetrisch ausgebildet. P = 125°12' (brachyd. Polkante), 107°50' (makrod. Polkante), 96°44' (Mittelkante); ∞P : ∞P = 104°; ∞P : ∞P̆∞ = *142°0'; ∞P : ∞P̄∞ = 128°0'; P̆∞ : P̆∞ (an der Hauptaxe) = 110°36'; P̆∞ : ∞P̆∞ = *124°42'; 2P̆∞ : 2P̆∞ (an der Hauptaxe) = 71°40'; ∞P : P̆∞ = 110°31'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten von 2 bis 30' ab. Rammelsberg (*Handb. der krystall. Chemie*, Berlin 1855, 205). Marignac (*Ann. min.* [5] 12, 12) fand aber noch das Oktaeder 2P̆2, welches einerseits mit ∞P und P̆∞, andererseits mit P und ∞P̆∞ eine Zone bildet. Zwillinge haben ∞P gemein.

			Marignac.
3 NH^4	54	18,21	
Zn	65	21,92	22,39
5 Cl	177,5	59,87	59,53
$3NH^4Cl,ZnCl^2$	296,5	100,00	

e. $4NH^4Cl,ZnCl^2$. — Die Verbindung $4NH^3,ZnCl^2$, in Salzsäure gelöst, giebt beim Abdampfen gezahnte Nadeln. DEHÉRAIN.

			DEHÉRAIN.
4 NH^4	72	20,57	
Zn	65	18,57	18,5
6 Cl	213	60,68	59,7
$4NH^4Cl,ZnCl^2$	350	100,00	

Zink und Kalium.

A. *Zinkkalium*. — Beide Metalle vereinigen sich erst bei hoher Temperatur. — Spröde, körnige Masse, in der Rothglühhitze schmelzend. — Oxydirt sich an der Luft; zersetzt rasch das Wasser, besonders bei Gegenwart von Säuren. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

B. *Zinkoxydkali*. — Zink löst sich in Kalilauge sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung, BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 139); schneller in Berührung mit Platin, am schnellsten in Berührung mit Eisen, RUNGE (*Pogg.* 16, 129); geglühtes Oxyd löst sich schwierig, das Hydrat leicht und reichlich. — Die concentrirte Lösung, mit einer Schicht Weingeist bedeckt, setzt kleine, glänzende Krystalle ab, welche gleiche At. ZnO und K^2O halten, sich leicht in Wasser lösen, dann beim Kochen ein weißes Pulver absetzen, welches 2 At. Zinkoxyd auf 1 At. Kali hält. LAUX (*Ann. Pharm.* 9, 183). Durch Zusatz von wenig Weingeist erhielt FREMY (*Compt. rend.* 15, 1106) lange Nadeln, 2 At. Zinkoxyd auf 1 At. Kali haltend, sich mit Wasser sogleich in wasserfreies Zinkoxyd und wässriges Kali zersetzend. — 2 Th. Zinkoxydhydrat lösen sich in 5 Th. Aetzlauge von 1,3 spec. Gew. BONNET. — Die Lösung des Zinkoxyds in Kalilauge trübt sich nur bei sehr starkem Wasserzusatz. Zinkvitriol, mit Kali bis zum Wiederauflösen des Niederschlags versetzt, setzt, bei abgehaltener Luft gekocht, nichts ab; wird die Lösung aber an der Luft gekocht, oder war sie vor dem Kochen der Luft ausgesetzt, so liefert sie ein, nach dem Trocknen schweres Pulver von reinem Zinkoxydhydrat. Aus dem Gemisch fällt viel Wasser Zinkoxyd, welches Kali, Schwefelsäure und Wasser hält; noch mehr Wasser fällt daraus fast reines Oxydhydrat. SCHINDLER. — Zinkoxyd, mit wässrigem kohlens. Kali gekocht, nimmt daraus Kali auf, welches ihm alkalische Reaction auf Curcumapapier ertheilt und durch langes Waschen nicht zu entziehen ist. WACKENRODER.

C. *Kohlensaures Zinkoxydkali*. — Beim Vermischen von Chlorzink mit einer gesättigten Lösung von $^3/_4$-gesättigtem kohlens. Kali setzen sich nach einiger Zeit glänzende Krystallgruppen an, welche aus (regulären?) sechsseitigen Säulen bestehen. Sie werden schnell mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 99).

			DEVILLE.
4 K^2O	376	25,33	25,80
6 ZnO	486	32,62	32,05
11 Co^2	484	32,48	32,85
8 H^2O	144	9,67	9,25
$4K^2O,6ZnO,11CO^2,8H^2O$	1490	100,00	99,95

D. *Schwefelsaures Zinkoxydkali*. — Monoklinisch, isomorph mit dem entsprechenden Kali-Magnesiasalze. ∞P, $\infty P\grave{2}$, $P\grave{\infty}$, $2P\infty$, $0P$, $\infty P\grave{\infty}$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°42'; $\infty P : 0P$ = *102°30'; $0P : 2P\infty$ = *115°42'; $\infty P\grave{2} : \infty P\grave{2}$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 69°44'; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty}$ (oben) = 127°40'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 28' ab. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chem.* Berlin 1855, 243); ältere Messungen von TSCHE-

MACHER (*Kastn. Arch.* 13, 197). — Spec. Gew. 2,153, KOPP; 2,240 bei 3°,9, PLAYFAIR u. JOULE; 2,153, SCHIFF. In 5 Th. kaltem Wasser löslich. BUCHOLZ d. J. (*N. Tr.* 9, 2, 26). Nach TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 309) lösen 100 Th. Wasser bei

0°	10°	15°	25°	36°	45°	50°	58°	65°	70°	
12,6	18,7	22,5	28,8	39,9	51,2	54,0	67,6	81,3	87,9	Th.

des Salzes. Die Krystalle reagiren sauer. Sie verlieren im Vacuum 5 At. H^2O schon bei 25°,5, ihr sechstes Atom Wasser erst bei 121°. GRAHAM.

			BUCHOLZ d. J.	PIERRE.
K^2O	94	21,22	18,2	
ZnO	81	18,28	21,4	17,93
2 SO^3	160	36,12	36,2	34,90
6 H^2O	108	24,38	24,5	27,49
$K^2.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,6H^2O$	443	100,00	100,3	

Nach PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 242) hält das Salz 7 At. H^2O.

E. *Selensaures Zinkoxydkali.* — a. $K^2.O^2.SeO^2,Zn.O^2.SeO^2,2H^2O$. — Schießt bei 70 bis 80° an. Farblose durchsichtige Säulen, mit den entsprechenden Kadmium- und Eisensalzen isomorph. Triklinisch. Krystalle ausgedehnt nach der Hauptaxe. Vorherrschend die beiden Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$ und ∞P$\breve{\infty}$; an der dadurch gebildeten rhomboidischen Säule stumpft ∞P' die spitzen Kanten ab; außerdem P', $^1/_3$P', $^1/_3$P,, P,, P'$\breve{3}$, 'P$\bar{3}$. Zwillinge; Zwillingsaxe senkrecht auf dem Brachypinakoid. Gut spaltbar nach den beiden Pinakoiden. ∞P$\bar{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 62°39'; 0P : ∞P$\breve{\infty}$ würde sein = 87°2'; 0P : ∞P$\bar{\infty}$ = 81°15'; ∞P$\bar{\infty}$: $^1/_3$P' = *112°59'; ∞P$\breve{\infty}$: $^1/_3$P' = *97°0'; ∞P$\breve{\infty}$: P' = *106°40'; ∞P' : P' = *147°11'; P' : $^1/_3$P' = *153°25'. Die sonst beobachteten Winkel weichen zum Theil bedeutend von den berechneten ab. Spec. Gew. 3,210. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 37).

b. $K^2.O^2.SeO^2,Zn.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur. Sehr schöne, farblose, wasserhelle Krystalle, mit den analogen Sulfaten isomorph. Monoklinisch. Combinationen des Prismas ∞P mit dem basischen Pinakoide, dem Klinodoma P$\grave{\infty}$ und dem Orthodoma 2P∞. Habitus tafelartig durch Vorwalten von 0P; das Orthodoma, schwach entwickelt, fehlt oft. Prisma und Basis oft gestreift in der Richtung der Combinationskanten mit dem Orthopinakoide. ∞P : ∞P = *71°38' (vorn); 0P : ∞P = *78°30' (hinten); 0P : P$\grave{\infty}$ = 153°49'; ∞P : P$\grave{\infty}$ = *115°55'; 0P : 2P∞ = 116°41'. TOPSÖE.

F. *Jodzinkkalium.* — Die Lösung von Jodzink und Jodkalium, in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, liefert sehr zerfließliche Krystalle. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 665).

			RAMMELSBERG.
K	39	8,04	8,92
Zn	65	13,40	12,95
3 J	381	78,56	
KJ,ZnJ^2	485	100,00	

G. *Ueberjodsaures Zinkoxydkali.* — Wird aus einer Lösung von Zinkvitriol durch überjods. Kali, $2K^2O,J^2O^7,9H^2O$, gefällt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 134, 368, 499; *J. B.* 1868, 166).

			RAMMELSBERG.
2 K	78	6,38	6,07
4 Zn	260	21,28	20,81
4 J	508	41,57	42,40
19 O	304	24,87	
4 H^2O	72	5,90	6,00
$K^2O,4ZnO,2J^2O^7,4H^2O$	1222	100,00	

H. *Chlorzinkkalium.* — a. Bildet sich aus den gemischten Lösungen der Salze, PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 248), RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, 504; *J. B.* 1855, 389), und zwar bei Ueberschuß von Chlorkalium oder Chlorzink stets gleich

geformt und zusammengesetzt. MARIGNAC. Spec. Gew. 2,297. SCHIFF. Rhombisch, isomorph mit Chlorzinkammonium. Combination des rhombischen Prismas ∞P und der beiden Pinakoide $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$ mit der Pyramide P und den beiden Brachydomen $P\breve{\infty}$ und $2P\breve{\infty}$. $\infty P : \infty P = 73°$ bis 74°. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie* 205). MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 15) beschreibt Combinationen von $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $\infty P\frac{\breve{3}}{2}$, $\infty P\breve{3}$, $\infty P\breve{\infty}$, welche Flächen den säulenförmigen Habitus der Krystalle bestimmen, und an den Enden durch P und $P\breve{\infty}$, welches die scharfen Polkanten von P abstumpft, begrenzt sind. $\infty P : \infty P = 108°40'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P\breve{3} = 155°5'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P\frac{\breve{3}}{2} = 137°7'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P = {}^*125°40'$; $\infty P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = {}^*120°16'$; Polkanten von $P = 131°17'$ und $109°50'$. $\infty P : P = 135°1'$. Die beobachteten und berechneten Winkel weichen bis zu 9 Minuten ab. Löst sich in 1 Th. kaltem Wasser, in kochendem nach allen Verhältnissen. Sehr zerfließlich. Schmilzt bei ungefähr 200°. PIERRE.

			PIERRE.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
2 K	78	27,37		26,53	
Zn	65	22,81	22,68	23,49	23,12
4 Cl	142	49,82	49,54		49,43
$2KCl,ZnCl^2$	285	100,00			

b. $ZnCl^2,2KCl,H^2O$? — Darstellung, Krystallform und übrige Eigenschaften wie bei Chlorzink-Chlorammonium (Verbindung c). SCHINDLER.

I. *Fluorzinkkalium.* $2KF,ZnF^2$. — Farblose Krystallkörner, in Wasser löslich. BERZELIUS.

K. *Salpetrigsaures Zinkoxydkali.* — Krystallisirt aus den gemischten Lösungen in kurzen, gelben, zerfließlichen und leicht zersetzbaren Prismen. LANG (*Sv. Vetensk. Akad. Handl.* 1860; *J. B.* 1862, 101).

			LANG.
Ka^2O	94	27,25	27,02
ZnO	81	23,48	22,85
2 N^2O^3	152	44,06	44,80
H^2O	18	5,21	5,34
$2(K.O.NO),Zn.O^2.(NO)^2,H^2O$	345	100,00	100,01

Ueber Krystalle, welche beim Uebersättigen von salpeters. Zinkoxyd mit Jodkalium erhalten werden, und welche auch Salpetersäure halten, s. ANTHON (*Repert.* 51, 115).

Zink und Natrium.

A. *Zinknatrium.* — 1. 4 Maß Zinkfeile vereinigen sich mit 1 Maß Natrium erst in der dunklen Glühhitze zu einer bläulichgrauen, spröden, feinblättrigen Legirung, welche sich langsam an der Luft oxydirt und welche mit Wasser schwach, mit wässrigen Säuren stark aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. Man erhitzt 4 Th. Zink in einem eisernen Tiegel bis zum lebhaften Destilliren (nur wenig über dem Schmelzpunct des Zinks verbinden die Metalle sich nicht), trägt 1 Th. Natrium ein, rührt nach der heftigen Einwirkung um und gießt die etwas abgekühlte Masse in einen mit Sand umgebenen hessischen Tiegel. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und löst mit einem Messer die Natriumschicht von der Legirung ab. Zur Entfernung der letzten Spur Natriums wirft man die Masse in Wasser und trocknet sie dann schnell. Läßt sich in verschlossenem Gefäß unverändert aufbewahren. RIETH u. BEILSTEIN (*Ann. Pharm.* 123, 245; 126, 248; *J. B.* 1862, 397; 1863, 477). Ueber hierbei sich bisweilen bildende Krystalle s. III, 4.

B. *Zinkoxydnatron.* — Zinkoxydhydrat löst sich leicht, Zink nur beim Erhitzen und unter Wasserstoffentwicklung in Natronlauge. LASONNE.

C. *Kohlensaures Zinkoxydnatron.* — Beim Vermischen von Chlorzink mit überschüssiger gesättigter Lösung von ³/₄-gesättigtem kohlens. Natron bildet sich nach längerer Zeit dieses Salz in mikroskopischen, sehr glänzenden, regelmäßigen Oktaedern und Tetraedern, die von reinem Wasser nur wenig zersetzt werden. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 101; *J. B.* 1851, 311). Wahrscheinlich identisch hiermit sind die von WÖHLER (*Pogg.* 28, 616) in einer mehrere Tage hingestellten Lösung von B beobachteten Krystalle. Auch diese waren stark glänzende, harte, reguläre Oktaeder und Tetraeder, welche sich nicht in Wasser, leicht unter Aufbrausen in Säuren lösten. Beim Erhitzen wurden sie undurchsichtig, beim Glühen gelb; hierauf zog Wasser kohlens. Natron aus und ließ reines Zinkoxyd. — Das Zinkoxyd löst sich vor dem Löthrohr nicht in schmelzendem kohlens. Natron.

			DEVILLE.
3 Na^2O	186	12,72	12,45
8 ZnO	648	44,32	44,30
11 CO^2	484	33,11	32,85
8 H^2O	144	9,85	10,40
$3Na^2O,8ZnO,11CO^2,8H^2O$	1462	100,00	100,00

D. In *Borax* und in *Phosphorsalz* löst sich das Zinkoxyd leicht zu einem klaren Glase, das durch schwaches, stoßweises Blasen milchweiß, und, bei Ueberschuß von Zinkoxyd, durch Erkälten emailweiß wird. BERZELIUS.

E. *Phosphorsaures Zinkoxydnatron.* — Durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomen phosphors. Natron-Ammoniak und Zinkoxyd, Pulvern der Schmelze, Schlämmen und Auswaschen mit kaltem Wasser. — Schneeweiß, in Wasser und Essigsäure schwer, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. SCHEFFER (*Ann. Pharm.* 145, 53; *J. B.* 1867, 259).

			SCHEFFER.
Na^2O	62	16,94	16,66
2 ZnO	162	44,26	45,20
P^2O^5	142	38,80	39.10
$NaZn.O^3.PO$	366	100,00	100,96

Es existirt ein *trimetaphosphorsaures Zinkoxydnatron*, das 2ZnO auf $3P^2O^5$ und $1Na^2O$ hält. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 304).

F. *Schwefelsaures Zinkoxydnatron.* $Na^2.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,4H^2O$. — Schießt aus der Lösung von Zinkvitriol und halbgesätt. schwefels. Natron beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl an. GRAHAM. Gesättigt-schwefels. Natron mit Zinkvitriol liefert nach GRAHAM bei keinem Verhältniß dieses Doppelsalz, sondern jedes Salz für sich. Dagegen erhielt KARSTEN (*Schrift d. Berl. Akad.* 1841) das Doppelsalz sowohl, wenn er Glaubersalz mit einer gesättigten Lösung des Zinkvitriols einige Tage hinstellte, als wenn er bei gewöhnlicher Temperatur Zinkvitriol in einer gesättigten Glaubersalzlösung auflöste, und das Gemisch freiwillig [so erhielt es auch BUCHOLZ (*Arch. Pharm.* [2] 127, 66; *J. B.* 1866, 222)] oder in der Wärme verdunsten ließ; nur wenn er es stark erhitzte und dann rasch abkühlte, schossen beide Salze für s ch an. Auch mit Kochsalz und Zinkvitriol erhielt KARSTEN das Doppelsalz. Monoklinisch. Rhombisches Prisma $\infty P = {}^*105^\circ 48'$, $74^\circ 12'$, dessen scharfe Seitenkanten durch das Orthoprisma $\infty P2$ ($= 113^\circ 4'$) zugeschärft sind. Außerdem das basische Pinakoid $0P$, das Orthodoma $P\infty$ und die Hemipyramide $-P$ und ein nicht bestimmtes Klinodoma. $\infty P : 0P = {}^*96^\circ 13'$; $\infty P2 : 0P = {}^*98^\circ 38'$; $P\infty : 0P = {}^*150^\circ 6'$; $\infty P : P\infty = 101^\circ 38'$; $-P : \infty P = 134^\circ 44'$; $-P : 0P = 141^\circ 29'$. An dem Oktaeder $\pm P$ ist die Mittelkante $= 82^\circ 27'$, die orthodiagonale Polkante $= 133^\circ 26'$, die klinodiagonale Polkante $= 120^\circ 2'$, $112^\circ 22'$. MILLER (*Phil. Mag. J.* [3] 31, 540; *J. B.* 1847 u. 1848, 435). — Das entwässerte Salz schmilzt bei anfangender Glüh-

hitze ohne Zersetzung und gesteht beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen Masse. Die Krystalle zerfließen nur an feuchter Luft und zerfallen beim Auflösen in Wasser in die einfachen Salze. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 417).

G. *Jodzinknatrium.* — Darstellung und Eigenschaften wie beim Kaliumsalze. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
2 Na	46	6,83	6,95
Zn	65	9,66	9,41
4 J	508	75,48	74,85
3 H^2O	54	8,03	
2NaJ,ZnJ^2,3H^2O	673	100,00	

H. *Chlorzinknatrium.* — Bei raschem Abdampfen der gemischten Lösungen von Kochsalz und Chlorzink erhält man sechsseitige Blättchen von scharfem Geschmack, leicht löslich. Dampft man langsam ab, so krystallisirt das Kochsalz für sich. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 48). Zerfließlich. Hexagonal. Kleine nadelförmige Krystalle der Combination ∞P, oP. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 16; *J. B.* 1857, 219).

			MARIGNAC.
2 Na	46	14,99	
Zn	65	21,17	21,55
4 Cl	142	46,25	45,73
3 H^2O	54	17,59	17,89
2NaCl,$ZnCl^2$,3H^2O	307	100,00	

Zink und Lithium.

Ein Doppelsalz von schwefels. Zinkoxyd mit schwefels. Lithion scheint nicht zu existiren. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.*, Nov. 1848, 385).

Zink und Cäsium.

Mit den schwefels. Salzen der Magnesiagruppe bildet das schwefels. Cäsiumoxyd Doppelsalze von dem gewöhnlichen Typus mit 6 At. Wasser. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180). — So auch das schwefels. *Rubidiumoxyd.*

Zink und Barium.

Jodzinkbarium. — Darstellung u. Eigenschaften wie beim Kaliumsalze. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
Ba	137	13,31	11,71
2 Zn	130	12,64	12,80
6 J	762	74,05	
BaJ^2,2ZnJ^2	1029	100,00	

Zink und Magnesium.

A. Magnesium fällt aus angesäuerten Zinksalzen Zink, PHIPSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 13, 217; *J. B.* 1864, 192), ROUSSIN (*J. Pharm.* [4] 3, 413; *J. B.* 1866, 170); aus neutralen Salzen Zink, Zinkoxydhydrat und basisches Salz. COMMAILLE (*Compt. rend.* 63, 556; *J. B.* 1866, 171). — Zink läßt sich nur im Wasserstoffstrom mit Magnesium zusammenschmelzen. PARKINSON (*Chem. Soc. Qu. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

B. Schon KARSTEN fand, daß *Zinkvitriol* mit *schwefels. Magnesia* zusammenkrystallisire. Vergl. übrigens Zinkvitriol (III, 25).

a. $Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,14H^2O$. Gef. 7,97 Proc. MgO, 14,63 ZnO, 30,66 SO^3, 47.12 H^2O (Rechn. 7,50, 15,20, 30,02, 47,28). Bei 200° hält das Salz noch 2 At. H^2O, welche es erst bei 250 bis 260° verliert. PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 244). Spec. Gew. 1,817. SCHIFF. — Ueber 35° krystallisirt ein Salz mit 10 At. Wasser (Gef. 9,20 Proc. MgO, 17,14 ZnO, 38,97 H^2O; Rechn. 8,68, 17,36, 39,48). PIERRE.

b. $3(Zn.O^2.SO^2),5(Mg.O^2.SO^2),56H^2O$. Gef. 37,0 Proc. SO^4, 48,1 H^2O (Rechn. 36,78 u. 48,21). Spec. Gew. 1,770. SCHIFF.

C. Gemischte schwefels. Doppelsalze mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd hat schon BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 278) dargestellt. Eingehend studirte besonders VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308) und bezüglich des specifischen Volums SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 64; *J. B.* 1858, 8) solche Verbindungen.

a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,65 $(NH^4)^2O$; 10,63 ZnO; 5,34 MgO; 42,03 SO^3; 28,35 H^2O (Rechn. 13,67; 10,64; 5,26; 42,05; 28,38). VOHL.

b. $2(K^2.O^2.SO^2),Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 22,27 K^2O; 9,57 ZnO; 4,81 MgO; 37,85 SO^3; 25,51 H^2O (Rechn. 22,25; 9,59; 4,73; 37,87; 25,56). VOHL.

c. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),3(K^2.O^2.SO^2),2(Zn.O^2.SO^2),3(Mg.O^2.SO^2),30H^2O$. Gef. 6,3 Proc. Zn; 47,8 SO^4; 40,8 Glühverlust (Rechn. 6,4; 47,81; 40,04). Spec. Gew. 1,992. SCHIFF.

d. $(NH^4)^2.O^2.SO^2,2(K^2.O^2.SO^2),Zn.O^2.SO^2,2(Mg.O^2.SO^2),18H^2O$ (?). Gef. 48,6 Proc. SO^4; 37,2 Glühverlust (Rechn. 47,80; 37,83). Spec. Gew. 1,968. SCHIFF.

e. $(NH^4)^2.O^2.SO^2,K^2.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 47,9 Proc. SO^4; 43,4 Glühverlust (Rechn. 47,82; 43,38). Spec. Gew. 1,908. SCHIFF.

Zink und Cerium.

A. *Jodzink-Chlorcerium.* — Die vermischten concentrirten Lösungen, über Chlorcalcium und Aetzkalk hingestellt, liefern nach längerer Zeit meist einen zähen Syrup, selten ein krystallisches Doppelsalz, in Wasser und Weingeist löslich. Zersetzt sich in der Wärme. HOLZMANN (*J. pr. Chem.* 84, 76; *J. B.* 1861, 189).

B. *Salpetersaures Zink-Ceroxyd.* — a. Schießt aus einer heiß gemischten Lösung der einzelnen Salze in großen farblosen sechseckigen Tafeln an. Bildet leicht übersättigte Lösungen. LANGE (*J. pr. Chem.* 82, 129; *Chem. Centr.* 1861, 455).

			LANGE.
CeO	108	19,67	20,26
ZnO	81	14,75	15,22
2 N^2O^5	216	39,35	38,62
8 H^2O	144	26,23	
$Ce.O^2(NO^2)^2,Zn.O^2(NO^2)^2,8H^2O$	549	100,00	

b. Krystallisirt aus der Mischung der salpeters. Lösungen von Ceroxydoxydul und Zinkoxyd in dunkelgelben, rhomboedrischen Formen. Leicht löslich. HOLZMANN (*J. pr. Chem.* 75, 321; *Chem. Centr.* 1859, 257). Vergl. RAMMELSBERG (*Pogg.* 108, 435).

			HOLZMANN.
Ce^3O^4	340	23,07	23,29
2 ZnO	162	10,99	11,27
6 N^2O^5	648	43,96	43,16
18 H^2O	324	21,98	22,29
$Ce^3O^4,2ZnO,6N^2O^5,18H^2O$	1474	100,00	100,01

Zink und Lanthan.

Salpetersaures Zink-Lanthanoxyd. $Zn.O^2.(NO^2)^2,La.O^2.(NO^2)^2,8H^2O$. Isomorph mit salpeters. Magnesialanthanoxyd und salpeters. Manganoxydul-Lanthanoxyd. DAMOUR u. DEVILLE (*Instit.* 1858, 111; *J. B.* 1858, 135).

Zink und Beryllium.

Schwefelsaures Zink-Berylloxyd. — Krystallisirt aus gemischten Lösungen der einzelnen Salze in wenig beständigen monoklinischen Prismen, mit Zinkvitriol isomorph. Klatzo (*Ueber d. Constitution d. Beryllerde*, Dorpat 1868; *J. B.* 1868, 205).

			Klatzo.	
2 BeO	50,8	3,84	4,33	5,62
3 ZnO	243	18,36	17,14	13,62
5 SO^3	400	30,21	30,48	31,38
35 H^2O	630	47,59	48,05	49,38
$2(Be.O^2.SO^2),3(Zn.O^2.SO^2),35H^2O$	1323,8	100,00	100,00	100,00

Zink und Aluminium.

Eine Legirung von 3 Th. Zink mit 97 Th. Aluminium ist sehr hämmerbar und glänzend. C. u. A. Tissier (*Compt. rend.* 43, 885; *J. B.* 1856, 343).

Zink läßt sich statt Natrium zum Reduciren des Chloraluminiumnatriums bei Darstellung von Aluminium verwenden, weil es sich leicht mit Aluminium legirt. Basset (*Armengaud's Génie industr.* 1864, Juillet, 22; *J. B.* 1864, 753). Dullo (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 472; *J. B.* 1866, 841). — Gleiche Atome Zink und Aluminium, unter einer Decke von Chlorkalium und Chlornatrium zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter lebhafter Feuererscheinung zu einer silberweißen, sehr spröden krystallischen Legirung von 4,532 spec. Gew. Hirzel (*Progr. der Handelslehranstalt zu Leipzig*, 1858; *J. B.* 1858, 138).

A. *Thonerde-Zinkoxyd.* ZnO,Al^2O^3. — Findet sich natürlich als Gahnit. Ein Theil Zinkoxyd ist durch FeO, MnO oder MgO vertreten, ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd. — 1. Durch Zusammenschmelzen von Zinkoxyd und Thonerde mit wasserfreier Borsäure und Erhitzen bis zu theilweiser Verflüchtigung der Borsäure. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 34; *J. B.* 1851, 13). — 2. Bei Einwirkung von Chlorzink- und Chloraluminiumdampf auf rothglühenden Kalk. Daubrée (*Compt. rend.* 39, 153; *J. B.* 1854, 9). — 3. Durch Einwirkung eines Gemenges von Fluoraluminium und Fluorzink auf Borsäure bei Weißglühhitze. Deville u. Caron (*Compt. rend.* 46, 764; *J. B.* 1858, 2). — Reguläre Oktaeder, härter als Quarz. Spec. Gew. 4,58. Ebelmen. — Der Gahnit schmilzt nicht vor dem Löthrohr; sintert mit kohlens. Natron, ohne sich zu lösen, zu einer dunklen Schlacke zusammen; löst sich sehr schwierig und sparsam in Borax oder Phosphorsalz, dagegen in einem Gemisch von Borax und kohlens. Natron zu einem klaren, durch Eisen gefärbten Glase. Berzelius. Löst sich nicht in wässrigen Säuren und Alkalien.

			Abich.		Genth.
	Gahnit.		Fahlun.	Franklin.	Canton mine.
MgO			5,25	2,22	3,22
ZnO	81	44,07	30,02	34,80	30,27
MnO					0,22
FeO			5,85	4,55	3,01
Al^2O^3	102,8	55,93	55,14	57,09	53,37
Fe^2O^3				-	6,68
CuO					1,23
SiO^2			3,84	1,22	2,37
ZnO,Al^2O^3	183,8	100,00	100,10	99,88	100,37

Abich (*K. Vet. Akad. Handl.*, Stockholm 1842, 6), Genth (*Sill. am. J.* [2] 33, 196).

B. *Thonerde-Zinkoxydhydrat.* — Thonerdehydrat nimmt aus wässrigem Zinkoxydammoniak das Zinkoxyd auf; auch beim Vermischen von Zinkoxydammoniak, BERZELIUS, von Zinkoxydkali, SANDER (*Ann. Pharm.* 9, 181) mit Thonerdekali fällt Thonerde-Zinkoxydhydrat nieder. Die Verbindung ist in Kali löslich. BERZELIUS.

C. *Schwefels. Thonerde-Zinkoxyd.* — $Zn.O^2.SO^2,Al^2.O^6.(SO^2)^3,24H^2O$. KANE. — Zink mit Platin in Berührung wird von Alaunlösung unter Entwicklung von Wasserstoff und Ausscheidung von basisch-schwefels. Thonerde angegriffen. LÖWE (*J. pr. Chem.* 79, 428; *J. B.* 1860, 133).

D. *Fluoraluminiumzink.* ZnF^2,Al^2F^6. — Durch Verdunsten der Lösungen von Zinkoxyd und Thonerde in Flußsäure. — Lange farblose Nadeln, langsam, aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt aus der Lösung Thonerde-Zinkoxyd nieder. BERZELIUS.

Zink und Zirkonium.

Zink reducirt bei Rothglühhitze Chlorzirkoniumnatrium. TROOST (*Compt. rend.* 61, 109; *J. B.* 1865, 184).

A. *Fluorzirkoniumzink.* — a. $2ZnF^2,ZrF^4,12H^2O$. Schießt aus einer Lösung der einzelnen Salze, welche überschüssiges Fluorzink hält, in mit der entsprechenden Nickelverbindung isomorphen Krystallen an. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 257; *J. B.* 1860, 139).

			MARIGNAC.
2 Zn	130	22,11	21,28
Zr	90	15,31	16,43
8 F	152	25,85	
12 H^2O	216	36,73	
$2ZnF^2,ZrF^4,12H^2O$	588	100,00	

b. $ZnF^2,ZrF^4,6H^2O$. — Hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Das Deuteroprisma ∞P2 erleidet durch das Rhomboeder R eine auf die abwechselnden Kanten aufgesetzte Zuspitzung; bisweilen erscheint daneben, zwischen R und ∞P2 eine Zone bildend, das Rhomboeder —2R. — R : R = *127°14′; R : ∞P2 = 116°23′; R : —2R = 99°2′; —2R : —2R = 96°45′; ∞P2 : —2R = 131°38′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten von 0 bis 10′ ab. Spaltbar parallel den Säulenflächen. — Isomorph mit den entsprechenden Silicium- und Zinnverbindungen, so wie mit den analogen Chlorzinn- und Chlorplatinverbindungen. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Zn	65	17,24	16,35
Zr	90	23,87	24,94
6 F	114	30,24	
6 H^2O	108	28,65	
$ZnF^2,ZrF^4,6H^2O$	377	100,00	

Zink und Silicium.

Silicium scheidet sich aus seiner Lösung in geschmolzenem Zink krystallisch ab und nur Spuren davon bleiben nach dem Erstarren im Zink zurück. DEVILLE u. CARON (*Compt. rend.* 45, 163; 57, 740; *J. B.* 1857, 151; 1863, 202). Vergl. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 775). — Zinkdampf reducirt Chlorsiliciumdampf bei sehr hoher Temperatur. BEKETOFF (*Ann. Pharm.* 110, 374; *J. B.* 1859, 196).

A. *Kieselsaures Zinkoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — Findet sich in der Natur als *Willemit* oder *Troostit.* — Wird durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zinkoxyd, oder von Fluorzink auf Kieselsäure bei einer der Weißgluth naheliegenden Temperatur erhalten. DEVILLE (*Compt. rend.* 52, 1304; *J. B.* 1861, 4). Nach DAUBRÉE (*Compt. rend.* 39, 153; *J. B.* 1854, 9) durch Einwirkung von Chlorsiliciumdampf auf Zinkoxyd bei Rothglühhitze, was DEVILLE nicht bestätigt. — Hexagonale Prismen. DEVILLE. Der natürliche ist krystallisch oder derb. Rhomboedrisch. R = 116°1'. Gewöhnliche Combination der Krystalle von Stirling (New-Jersey). Das Deuteroprisma ∞P2, auf dessen abwechselnden Kanten R eine dreiflächige Zuspitzung bildet, während seine eigenen Polkanten durch —½R abgestumpft werden. Die Krystalle von Moresnet bestehen aus dem hexagonalen Prisma ∞P, auf dessen abwechselnde Flächen das Rhomboeder ¾R (= 128°30') als dreiflächige Zuspitzung aufgesetzt ist. Nach RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 218) isomorph mit Phenakit und Dioptas. Weiß bis rothbraun. Härte 4,5 bis 5,0; spec. Gew. 4,0 bis 4,2. Schmilzt vor dem Löthrohr nur schwierig an den Kanten. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure.

	Willemit.		VANUXEN u. KEATING. Stirling	LEVY. Moresnet.	MONHEIM. Stolberg.	ROSENGARTEN. Schlesien.
2 ZnO	162	72,97	68,06	68,40	72,91	70,82
SiO^2	60	27,03	25,44	27,05	26,90	27,34
Fe^2O^3,Mn^2O^3			6,50	0,75		
FeO					0,35	1,81
H^2O				0,30		
ZnO,SiO^2	222	100,00	100,00	96,50	100,16	99,97

VANUXEN u. KEATING (*J. Acad. Philad.* 4, 8); LEVY (*Ann. min.* [4] 4, 513); MONHEIM (*Verhandl. d. naturh. Vereins d. Rheinl.* 1848, 162; *J. B.* 1847 u. 1848, 1173); ROSENGARTEN (*Rammelberg's Handw.* 3. Suppl., 65; *J. B.* 1847 u. 1848, 1173). Diese und andere Analysen auch in *Dana's System* 5. Ed. 262.

b. *Gewässertes.* — Natürlich als *Zinkglas* oder *Kieselzinkerz.* Rhombisch, ausgezeichnet hemimorph in der Richtung der Hauptaxe. Die gemeinste Form zeigt in der Mitte ∞P (= 103°50') und ∞P$\bar{\infty}$, letzteres stark vorherrschend und tafelförmigen Habitus bedingend; oben 0P und das Makrodoma 3P$\bar{\infty}$ (3P$\bar{\infty}$: 0P = 118°40); unten 2P$\breve{2}$ (Polkanten = 101°35' und 132°26'). Ausführl. Bestimmungen bei SCHRAUFF (*Wien. Akad. Ber.* 38, 789). Farblos und verschiedenfarben, doch gewöhnlich licht. Verknistert vor dem Löthrohr etwas, wird unter Wasserverlust undurchsichtig, ohne zu schmelzen. Löst sich in Borax oder Phosphorsalz zu einem klaren Glase, welches sich beim Erkalten trübt. Leicht löslich in Säuren unter Abscheidung einer Kieselgallerte, auch größtentheils löslich in Kalilauge.

	Zinkglas oder Calamine.		BERZELIUS. Limburg.	BERTHIER. Breisgau.	SMITHSON. Retzbanya.	MONHEIM. Altenberg.
2 ZnO	162	67,50	66,37	64,5	68,3	67,05
SiO^2	60	25,00	26,23	25,5	25,0	25,40
H^2O	18	7,50	7,40	10,0	4,4	7,47
$2ZnO,SiO^2,H^2O$	240	100,00	100,00	100,0	97,7	99,92

Hält außerdem 0,31 CO^2. MONHEIM (*Verhandl. d. naturh. Vereins d. Rheinl.* 1848, 157; *J. B.* 1847 u. 1848, 1187). Diese und andere Analysen in *Dana's System* 408.

B. *Fluorsiliciumzink.* — Die Lösung des Zinkoxyds in Kieselflußsäure liefert nach starkem Abdampfen wasserhelle, luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen. BERZELIUS. Hexagonal und zwar rhomboedrisch, isomorph mit der entsprechenden Nickelverbindung. ∞P2 mit auf die abwechselnden Kanten aufgesetzter Zuspitzung durch R (R : R = 127°16'), bisweilen auch 0R. Spaltbar parallel dem Prisma. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 221; *J. B.* 1859, 108). Spec. Gew. = 2,104. H. TOPSÖE.

				MARIGNAC.
	Zn	65	20,64	20,72
	Si	28	8,89	8,50
6	F	114	36,19	36,04
6	H^2O	108	34,28	34,87
	$ZnF^2,SiF^4,6H^2O$	315	100,00	100,13

BERZELIUS fand 7 At. Wasser.

C. *Kieselsaures Zinkoxyd-Kali.* — Scheidet sich in weißen, wasserhaltigen Flocken ab, wenn man Zink, mit Eisen in Berührung, in kieselsäurehaltiger Kalilauge löst. In überschüssiger Kalilauge löslich. SCHINDLER.

D. *Kieselsaures Thonerde-Zinkoxyd.* — Findet sich wasserhaltig als Mineral. SCHÖNICHEN (*J. B.* 1863, 819).

Zink und Titan.

Fluortitanzink. $ZnF^2,TiF^4,6H^2O$. — Hexagonal und zwar rhomboedrisch, isomorph mit Fluortitanmangan, sowie mit den entsprechenden Silicium- und Zinnverbindungen. Combinationen des Deuteroprismas ∞P2 mit einem Rhomboeder. R : R = 127°34. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 304; *J. B.* 1860, 98). — Es gelang nicht, ein Doppelfluorid mit mehr Fluorzink darzustellen. MARIGNAC.

Zink und Tantal.

Fluortantalzink. — Man löst Zinkoxyd in einer flußsauren Lösung von Tantalsäure, verdampft über Schwefelsäure und trocknet die gebildeten Krystalle auf Fließpapier neben Schwefelsäure. — Rhombische Tafeln, in der eingetrockneten Mutterlauge eingekittet, sehr zerfließlich. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 249; *J. B.* 1866, 204).

				MARIGNAC.
	Zn	65	12,85	12,06
	Ta	182	35,97	36,16
7	F	133	26,28	
7	H^2O	126	24,90	
	$ZnF^2,TaF^5,7H^2O$	506	100,00	

Zink und Niob.

Fluoroxyniob-Fluorzink. — Krystall. aus einer mit Fluorzink gemischten Lösung von Niobsäurehydrat in Flußsäure. Hexagonal und zwar rhomboedrisch, isomorph mit Fluortitanzink (vergl. oben). Die Krystalle von zweierlei Habitus. Entweder nadelförmig durch Vorwalten des Deuteroprismas ∞P2, auf dessen Kanten ein stumpfes Rhomboeder R und schwächer entwickelt —2R aufgesetzt sind. Oder es herrscht bei ihnen das Rhomboeder —2R vor, dessen Kanten durch ∞P2 eine schmale Abstumpfung erleiden. —2R : —2R = *96°36′; R : R = 127°7′; R : ∞P2 = 116°26′; —2R : ∞P2 = 131°42′; ∞P2 : ∞P2 = 120°. Die gemessenen Winkel weichen um höchstens 2 Minuten von diesen berechneten ab. — Zinkverbindungen von anderer Zusammensetzung ließen sich nicht erhalten. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 41; *J. B.* 1865, 206).

				MARIGNAC.
	Zn	65	17,19	17,18
	Ni	94	24,86	25,14
	O	16	4,24	
5	F	95	25,14	
6	H^2O	108	28,57	
	$ZnF^2,NiO.F^3,6H^2O$	378	100,00	

Zink und Wolfram.

Zink legirt sich mit Wolfram nur bei gleichzeitiger Reduction b ider Metalle. Die Legirungen sind sehr schwer schmelzbar und verlieren beim Erhitzen das Zink. BERNOULLI (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153).

A. *Wolframsaures Zinkoxyd.* — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Chlorzink und 2 Kochsalz und Auskochen mit Wasser. — Farblose, quadratische Säulen mit Oktaederflächen, wahrscheinlich mit dem Kalksalze isomorph. GEUTHER u. FORSBERG (*Ann. Pharm.* 120, 270; *J. B.* 1861, 223). Nach ZETTNOW (*Pogg.* 130, 240; *J. B.* 1867, 219) ist das Salz wahrscheinlich rhombisch.

			ZETTNOW.
ZnO	81	25,88	25,93
WO^3	232	74,12	
$Zn.O^2.WO^2$	313	100,00	

B. *Metawolframsaures Zinkoxyd.* $ZnO,4WO^3,10H^2O$. — Durch Doppelzersetzung von metawolframs. Baryt und schwefels. Zink. — Leicht lösliche Krystalle. Verliert beim Glühen unter Beibehaltung der Krystallform alles Wasser (gef. 15,34, Rechn. 15,14 Proc.) und wird dadurch unlöslich. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 273; *J. B.* 1861, 221).

C. *Schwefelwolframzink.* — Beim Mischen der Lösungen von $K^2.S^2.WS^2$ und einem Zinksalze scheidet sich allmählich ein blaßgelber, pulvriger Niederschlag ab. BERZELIUS.

D. *Wolframsaures Ammonium-Zinkoxyd.* — Wird durch Fällen von Zinkvitriol mit saurem wolframs. Ammoniak $[3(NH^4)^2O,7WO^3,6H^2O]$ in kleinen, schneeweißen Nadeln erhalten. Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter bei Zusatz von wolframs. Ammoniak, Oxalsäure, Weinsäure oder Phosphorsäure. LOTZ (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 342).

			LOTZ.
$(NH^4)^2O$	52	2,51	2,56
2 ZnO	162	7,82	7,80
7 WO^3	1624	78,38	78,36
13 H^2O	234	11,29	11,28
$(NH^4)^2O,2ZnO,7WO^3,13H^2O$	2072	100,00	100,00

Bei 100° entweichen 6,88 Proc. Wasser (8 At. = 6,95 Proc).

Zink und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Zinkoxyd.* — a. $Zn.O^2.MoO^2$. — Durch Zusammenschmelzen von 2 Th. molybdäns. Natron, 3 Chlorzink und 6 Kochsalz und Auskochen mit Wasser. Mikroskopische Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche. Vor dem Löthrohr unzersetzt schmelzbar. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 49; *J. B.* 1863, 217). — Durch Fällen eines Zinksalzes mit molybdäns. Ammon erhielt BRANDES ein gelbweißes, schwer in Wasser, leichter in Säuren lösliches Pulver, welches 36,25 Zinkoxyd auf 63,75 Molybdänsäure hielt.

			SCHULTZE.
ZnO	81	36,00	36,63
MoO^3	144	64,00	
$Zn.O^2.MoO^2$	225	100,00	

b. $ZnO.3MoO^3,10H^2O$. — Man kocht 1 At. kohlens. Zinkoxyd mit 4 At. Molybdänsäure und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. Feine, zu seidenglänzenden Warzen vereinigte Nadeln, sehr schwer in kaltem, unge-

mein leicht in heißem Wasser löslich. ULLIK (*Wien. Akad. Ber.* 55 [2], 767; *J. B.* 1867, 229).

			Ullik.
ZnO	81	11,69	11,86
3 MoO^3	432	62,34	
10 H^2O	180	25,97	25,90
$ZnO,3MoO^3,10H^2O$	693	100,00	

c. $ZnO,4MoO^3,8H^2O$. — Man läßt Tropfen der nach b erhaltenen Lösung schnell auf einer Glasplatte verdunsten. Amorph, durchsichtig, schwach blaugrün, in kaltem Wasser leicht löslich, schmilzt bei schwacher Rothgluth unter Verflüchtigung von Molybdänsäure. ULLIK.

			Ullik.
ZnO	81	10,11	10,57
4 MoO^3	576	79,91	
8 H^2O	144	17,98	18,21
$ZnO,4MoO^3,8H^2O$	801	100,00	

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänzink.* — Dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänzink.* — Rother Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Fluoroxymolybdän-Fluorzink.* $ZnF^2,MoF^2O^2,6H^2O$. — Durch Auflösen äquivalenter Mengen von reinem oder kohlens. Zinkoxyd und Molybdänsäure in Flußsäure und Verdampfen der Lösung. — Gut ausgebildete Krystalle, mit $ZnF^2,TiF^4,6H^2O$ u. s. w. isomorph. Hexagonal, Combination von Prismen mit stumpferen oder spitzeren Rhomboedern. Haltbar an trockner Luft, hinterläßt bei raschem Erhitzen fast reines Oxyd, bei vorsichtigem Rösten fast die berechnete Menge neutrales molybdäns. Zinkoxyd. DELAFONTAINE (*N. Arch. ph. nat.* 30, 232; *J. B.* 1867, 236).

E. *Molybdänsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Bei Digestion von Zinkoxyd mit ammoniakalischem molybdäns. Ammoniak und Abdampfen der Flüssigkeit. — Seidenglänzende Krystalle. SONNENSCHEIN (*J. pr. Chem.* 53, 339; *J. B.* 1851, 349).

			Sonnenschein.
2 NH^3	34	12,27	12,05
ZnO	81	29,24	28,94
MoO^3	144	51,99	51,34
H^2O	18	6,50	6,14
$2NH^3,ZnO,MoO^3,H^2O$	277	100,00	98,47

F. u. G. *Molybdänsaures Ammonium-Zinkoxyd* und *molybdänsaures Kali-Zinkoxyd.* — Zwei in Wasser lösliche Doppelsalze. BERZELIUS.

Zink und Vanadin.

Vanadinsaures Zinkoxyd. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Weißer Niederschlag, auch in kochendem Wasser nicht löslich. — b. *Zweifach.* — Durchsichtige, pomeranzengelbe, in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Zink und Chrom.

A. *Chrom-Zinkoxyd.* ZnO,Cr^2O^3. — Wie Thonerde-Zinkoxyd 1 (III, 50). — Glänzende, schwarzgrüne Oktaeder. Härter als Quarz. Spec. Gew. 5,309. EBELMEN.

B. *Chrom-Zinkoxydhydrat.* — Man bringt die Lösungen der Oxyde in Kalilauge zusammen. — Grüner Niederschlag, welcher auf 1 At. ZnO 1 At Cr^2O^3 hält. CHANCEL (*Compt. rend.* 43, 927; *J. B.* 1856, 376).

C. *Chromsaures Zinkoxyd.* — 1. *Basische Salze.* — a. Beim Behandeln von kohlens. Zinkoxyd mit Chromsäure. — Gelbes, krystallisches Pulver, in Wasser unlöslich. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431; *Chem. Centr.* 1844, 451). PRÜSSEN u. PHILIPPONA (*Ann. Pharm.* 149, 92).

			Malaguti u. Sarzeau.				Prüssen u. Philippona.
4 ZnO	324	63,01	62,46	4 ZnO	324	55,98	57,16
CrO^3	100,2	19,49	20,20	2 CrO^3	200,4	34,69	33,40
5 H^2O	90	17,50	17,35	3 H^2O	54	9,33	9,49
$4ZnO,CrO^3,5H^2O$	514,2	100,00	100,01	$4ZnO,2CrO^3,3H^2O$	578,4	100,00	100,05

b. Der gelbe Niederschlag, welchen neutrales chroms. Kali mit Zinkvitriol giebt, hält 2 At. ZnO auf 1 At. CrO^3. THOMSON (*Phil. Mag. Ann.* 3, 81). Er hält $2ZnO,CrO^3,2H^2O$ (gef. 55,48 Proc. ZnO, 31,83 CrO^3, 12,69 H^2O; Rechn. 54,29, 33,65, 12,06). PRÜSSEN u. PHILIPPONA. Vergl. E. Tröpfelt man das chroms. Kali zu der kochenden Lösung des Zinkvitriols, so wird der Niederschlag besonders schön gelb. BENSCH. Bringt man Zinkvitriollösung in überschüssiges neutrales chroms. Kali und kocht wiederholt mit vielem Wasser aus, so hält der Niederschlag $4ZnO,CrO^3,3H^2O$ (gef. 68,42 Proc. ZnO, 19,64 CrO^3, 11,54 H^2O; Rechn. 67,73, 20,99, 11,28). PRÜSSEN u. PHILIPPONA. Vergl. E. — Zinksalze werden nicht von zweifach-chroms. Kali gefällt. WÖHLER.

2. *Neutrales.* — Die Lösung des kohlens. Zinks in schwefelsäurehaltiger Chromsäure giebt bei Abdampfen einen chromsäurehaltigen Zinkvitriol. KOPP (*Ann. Pharm.* 57, 386) fand darin 3,35 Proc. CrO^3.

3. *Saures.* — Wird das Salz 1, a mit Chromsäure gekocht, so lange sich davon noch etwas auflöst, so erhält man eine unkrystallisirbare Auflösung, welche 2 At. ZnO auf 3 At. CrO^3 hält. MALAGUTI u. SARZEAU.

D. *Chromsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — a. Man übergießt das Salz C, 1, a mit concentrirtem Ammoniak, läßt es damit in einer verschlossenen Flasche 12 Stunden stehen, sättigt mit Ammoniak, läßt wieder stehen und wiederholt dieses, bis alles gelöst ist. Hierauf versetzt man mit Weingeist bis zur bleibenden Trübung, sättigt von Neuem mit Ammoniak und wäscht den Niederschlag mit Weingeist und Aether aus. — Kleine gelbe Würfel. Zersetzt sich mit Wasser. MALAGUTI u. SARZEAU.

			Malaguti u. Sarzeau.
4 NH^3	68	20,05	19,92
ZnO	81	23,88	23,73
CrO^3	100,2	29,54	31,09
5 H^2O	90	26,53	
$4NH^3,ZnO,CrO^3.5H^2O$	339,2	100,00	

b. Man löst das Salz C, 1, b in möglichst wenig Ammoniak, filtrirt, versetzt das Filtrat mit dem zwei- bis dreifachen Volum wasserfreien Weingeistes, löst die ausgeschiedenen Krystalle in Ammoniak, versetzt mit Salmiaklösung und darauf mit Weingeist, löst die ausgeschiedenen Krystalle in möglichst wenig heißem Ammoniak, erkältet, erwärmt die von den gebildeten Krystallen abgegossene Mutterlauge gelinde und versetzt sie mit Weingeist bis zur bleibenden Trübung. Beim Stehen bilden sich quadratische Tafeln mit Oktaederflächen. — Verwittert schnell zu einem gelben Pulver, löst sich leicht in Ammoniak und verdünnten Säuren, wird aber von Wasser unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags zersetzt. BIELER (*Ann. Pharm.* 151, 223).

			Bieler.
4 NH^3	68	22,44	22,16
ZnO	81	26,73	26,66
CrO^3	100,2	33,01	33,25
3 H^2O	54	17,82	17,94
$4NH^3,ZnO,CrO^3,3H^2O$	303,2	100,00	100,01

c. Die Lösung vom Salze C, 3 wird mit Ammoniak im Ueberschuß vermischt und dann in Weingeist gegossen. — Gelber Niederschlag von farrenkrautähnlich vereinigten Nadeln = $10NH^3,2ZnO,3CrO^3,10H^2O$. Malaguti u. Sarzeau.

E. *Chromsaures Zinkoxyd-Kali.* — Läßt man den Niederschlag C, 1, b 24 Stunden unter der Flüssigkeit, so verwandelt er sich in ein pomeranzengelbes Pulver, welches beim Glühen 15 Proc. an Sauerstoff und Wasser verliert. Aus dem Rückstande zieht Wasser 21 Proc. des Doppelsalzes an neutralem chroms. Kali und läßt Chromzinkoxyd. — Löst sich wenig in kaltem, unter Zersetzung in kochendem Wasser. Wöhler (*Berzel. Lehrb.*, 5. Orig.-Aufl., 3, 698).

Das Doppelsalz ist nach Prüssen u. Philippona $K^2O,5ZnO,4CrO^3,6H^2O$ (gef. 40,48 Proc. ZnO, 9,72 K^2O, 39,10 CrO^3, 10,78 H^2O; Rechn. 40,14, 9,36, 39,80, 10,70), nach Freese (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 478) $K^2O,4ZnO,3CrO^3,3H^2O$ und spaltet sich bei längerer Einwirkung kochenden Wassers in zweifach-chroms. Kali und das basische Salz $4ZnO,CrO^3,3H^2O$, welches nach Ihm das einzige basisch-chroms. Zinkoxyd ist. Vergl. C.

Zink und Uran.

Uran-Zinkoxyd. — 1. Man fällt essigs. Uran-Zinkoxyd durch Barytwasser. — 2. Fällt man salpeters. Uranoxyd durch Zink, so erhält dieses einen festen gelben Ueberzug von Uran-Zinkoxyd, welcher die fernere Einwirkung hindert. Wertheim (*J. pr. Chem.* 29, 227).

Zink und Mangan.

A. *Uebermangansaures Zinkoxyd.* — Zerfließlich. Mitscherlich. Zink wird von einer Lösung des übermangans. Kalis nicht oxydirt. Giles (*Chem. News* 15, 204; *J. B.* 1867, 250).

B. Ueber das Zusammenkrystallisiren von schwefels. Zinkoxyd mit schwefels. Manganoxydul s. Zinkvitriol (III, 24).

C. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd.* — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Zn.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 13,12 Proc. $(NH)^2O$, 10,23 ZnO, 8,96 MnO, 40,43 SO^3, 27,25 H^2O (Rechn. 13,13, 10,23, 8,96, 40,40, 27,28). Vohl.

b. $2(K^2.O^2.SO^2),Zn.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 21,50 Proc. K^2O, 9,24 ZnO, 8,11 MnO, 36,53 SO^3, 24,62 H^2O (Rechn. 21,46, 9,24, 8,11, 36,53, 24,66). Vohl.

D. *Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Manganoxydul.* — $Mg.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,21H^2O$. — Schießt aus der Lösung gleicher Atome der einzelnen Salze an. Giebt mit schwefels. Ammoniak oder Kali Tripeldoppelsalze mit 18 At. Wasser. — Gef. 5,02 Proc. MgO, 8,77 MnO, 9,99 ZnO 29,63 SO^3, 46,59 H^2O (Rechn. 4,94, 8,76, 10,00, 29,63, 46,67). Vohl (*Ann. Pharm* 99, 124; *Chem. Centr.* 1856, 720).

Zink und Arsen.

A. *Arsenzink.* — a. Rührt man zu 2 At. schmelzendem, aber nicht glühendem Zink 1 At. Arsenpulver, so erfolgt die Verbindung unter lebhaftem Erglühen der Masse mit dunkelrothem Lichte und Verdampfen von etwas Arsen. A. VOGEL. — b. Verfährt man eben so mit gleichen At. Zink und Arsen, so ist die Feuerentwicklung schwächer, weil die hier entstehende Legirung strengflüssiger ist und schneller erstarrt. Dieselbe entwickelt mit Salzsäure reines Arsenwasserstoffgas, frei von Wasserstoffgas. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 345). — 100 Th. Zinkspäne mit 100 Th. Arsenpulver erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 172 Th. einer sehr spröden Legirung. GEHLEN. — Durch allmählich bis zum Schmelzen gesteigerte Erhitzung gleicher Theile gekörnten Zinks und gepulverten Arsens in einer irdenen Retorte erhält man eine gut geschmolzene, graue, spröde Legirung von feinkörnigem Bruche, welche beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure reines Arsenwasserstoffgas entwickelt, unter Abscheidung eines grauen metallglänzenden Pulvers, welches überschüssiges Arsen hält, dieses beim Erhitzen entwickelt, und sich dann wieder in Säuren löst. SOUBEIRAN. — Auch beim Erhitzen von Zink mit arseniger Säure erhält man Arsenzink, BERGMAN, und zwar bei 2 Th. Zinkspänen auf 1 Th. arsenige Säure unter feuriger Verpuffung. GEHLEN. Vgl. über die Krystallform COOKE (III, 4).

B. *Arsenigsaures Zinkoxyd.* — Man fällt eine mit Ammoniak und viel Salmiak versetzte Lösung von Zinkvitriol durch eine gesättigte wässrige Lösung von arseniger Säure. Der voluminöse Niederschlag wird nach und nach krystallisch. Perlglänzendes Pulver. — Das Filtrat giebt bei völligem Neutralisiren mit Schwefelsäure ein saures Salz in undurchsichtigen Kugeln. BLOXAM (*Chem. Soc. J.* 15, 281; *J. B.* 1862, 160).

	Bei 100°.		BLOXAM.
3 ZnO	243	55,10	55,29
As^2O^3	198	44,90	44,55
$3ZnO,As^2O^3$	441	100,00	99,84

C. *Arsensaures Zinkoxyd.* — a. *Basisches.* — Kommt natürlich als *Adamin* vor. Honiggelbe, glasglänzende Körner oder kleine violette Krystalle des rhombischen Systems. $\infty P : \infty P = 91^{\circ}33'$; $0P : P\bar{\infty} = 143^{\circ}40'$; $\infty P : \infty P\bar{3} = 161^{\circ}43^{1}/_{2}'$; $\infty P : \infty P\breve{3} = 161^{\circ}25'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = 107^{\circ}20'$; $\infty P : P = 135^{\circ}45'$; P : P über $P\bar{\infty} = 120^{\circ}4'$. Spaltbar parallel $P\bar{\infty}$, ziemlich deutlich. Härte = 3,5. DES CLOIZEAUX (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 438). Isomorph mit Olivenit und Libethenit. — Spec. Gew. = 4,338. Löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, wird durch Essigsäure angegriffen. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 433; *J. B.* 1866, 949).

	Adamin.		FRIEDEL.
4 ZnO	324	56,64	54,32
As^2O^5	230	40,21	39,85
H^2O	18	3,15	4,55
$H.O.Zn^2.O^3.AsO$	572	100,00	98,72

Hielt noch 1,48 Proc. FeO und Spuren Mangan. FRIEDEL.

b. *Gesättigtes.* — Durch Fällung von Zinkvitriol mit gesättigt-arsens. Natron. Gallertartiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° beim Glühen 10,00 Proc. Wasser verliert ($3H^2O$ = 10,25 Proc.). SALKOWSKI (*J. pr. Chem.* 104, 162; *J. B.* 1868, 234). — Das achtfach-gewässerte Salz, $Zn^3.O^6.(AsO)^2,8H^2O$, findet sich kobalt- und nickelhaltig als *Köttigit.* KÖTTIG (*J. pr. Chem.* 48, 183; *J. B.* 1849, 771).

	Geglüht.		Salkowski.
3 ZnO	243	51,37	53,68
As^2O^5	230	48,63	45,00
$Zn^3.O^6.(AsO)^2$	473	100,00	99,68

c. Der durch Zinkvitriol aus $^2/_3$-gesättigtem arsens. Natron gefällte amorphe Niederschlag, bei 100° getrocknet, verliert bei 120° 1,5 Proc., beim Glühen 7,28 Proc. Wasser (4 At. = 7,68 Proc.). Salkowski. — Weißes, nicht in Wasser, aber in wässriger Arsensäure und Salpetersäure lösliches Pulver. Mitscherlich. Wasserstoff zersetzt es bei Glühhitze in Wasser, Arsen und zurückbleibendes Zinkoxyd. Soubeiran.

	Geglüht.		Salkowski.
5 ZnO	405	46,82	46,57
2 As^2O^5	460	53,12	52,45
$5ZnO,2As^2O^5$	865	100,00	99,02

d. $ZnH.O^3.AsO,H^2O$. — Krystallischer Niederschlag, durch Fällen von arsens. Ammoniak mit Zinkvitriol und 8- und 14-tägiges Digeriren bei 100° zu erhalten. Debray (*Bull. soc. chim.* [2] 2, 14; *J. B.* 1864, 131).

e. *Saures.* — Die saure Lösung von Zink, Zinkoxyd oder Salz c in wässriger Arsensäure giebt beim Abdampfen Würfel. Berzelius. Sie gesteht bei völliger Sättigung mit Zink zu einer durchsichtigen Gallerte. Fischer (*Pogg.* 9, 261).

D. *Zweifach-Schwefelarsenzink.* — Gelbroth. Berzelius.

E. *Dreifach-Schwefelarsenzink.* — Mit Auripigment gesättigtes wässriges Schwefelnatrium giebt mit neutralen Zinksalzen einen voluminösen, citrongelben, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. Berzelius (*Pogg.* 7, 145).

F. *Fünffach-Schwefelarsenzink.* — a. *Gesättigtes.* $3ZnS,As^2S^5 = Zn^3.S^6.(AsS)^2$. Durch Fällung eines Zinksalzes mit gesättigtem Schwefelarsennatrium, $Na^3.S^3.AsS$. Blaßgelb, nach dem Trocknen pomeranzengelb. — b. $^2/_3$-*gesättigtes.* $(ZnS)^2,As^2S^5$. Durch Fällung mit dem entsprechenden Natriumsalze. Etwas lebhafter gelb, nach dem Trocknen wie a. Berzelius. — $^1/_3$-*gesättigtes.* ZnS,As^2S^5. Wird aus Lösungen, welche Zinkoxyd und Arsensäure halten, durch Schwefelwasserstoff als gelbes Pulver gefällt, auch bei Gegenwart von viel Mineralsäure. Wöhler (*Berzel. Jahresber.* 21, 150).

G. *Arsensaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Man versetzt Chlorzink mit so viel Salmiak, daß es nicht mehr durch Ammoniak fällbar ist, und digerirt es dann mit einem Gemisch von Ammoniak und arsens. Kali. Der anfangs flockige, bald krystallisch werdende Niederschlag, gewaschen, zwischen Papier ausgepreßt und getrocknet, stellt ein weißes Pulver dar, in Säuren, Ammoniak und Kali, nicht in Wasser löslich. Verliert bei 100° das meiste Wasser nebst etwas Ammoniak. Bette (*Ann. Pharm.* 15, 141).

			Bette.
2 NH^3	34	6,06	5,97
3 ZnO	243	43,32	43,67
As^2O^5	230	41,00	40,76
3 H^2O	54	9,62	9,70
$2NH^3,3ZnO,As^2O^5,3H^2O$	561	100,00	100,00

H. *Arsensiliciumzink.* — Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Zink mit Silicium und überschüssigem Arsen unter einer Decke von Kryolith und Kochsalz. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas und läßt einen braunen Rückstand von Wasserstoffarsen und Siliciumarsen. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 727).

Zink und Antimon.

A. *Antimonzink.* — Beide Metalle lassen sich leicht, und zwar nach Gehlen und A. Vogel ohne Lichtentwicklung, zu einem harten, spröden, stahlfarbenen Ge-

misch zusammenschmelzen, dessen spec. Gew. geringer ist als das mittlere spec. Gew. der Bestandtheile. Gellert.

a. Zn^3Sb^2. — Krystallisirt bei dem Erstarren geschmolzener Mischungen beider Metalle mit 43 bis 70 Proc. Zink in silberweißen rhombischen Prismen ($\infty P : \infty P = 117^0$) mit abgestumpften Kanten. Spec. Gew. 6,48. Wird auch bei theilweisem Erstarren einer zinkreicheren, aber nicht einer zinkärmeren Legirung erhalten. In derselben Form krystallisiren Legirungen mit einem Zinkgehalt von zwischen 43 und 64 Proc. Zink (Zn^3Sb^2 hält 43 Proc. Zink). Entwickelt mit kochendem Wasser reichlich Wasserstoff. Cooke (*Sill. am. J.* [2] 18, 229; 20, 222; 30, 194; *J. B.* 1854, 359; 1855, 389; 1860, 13).

b. ZnSb. — Schießt an bei theilweisem Erstarren einer Legirung von etwa 33 Proc. Zink und 67 Antimon in silberweißen rhombischen Krystallen P und oP. P = 118°24′; 95°24′ (Polkanten); 115°30′ (Mittelkanten). In derselben Form krystallisiren Legirungen mit zwischen 35 und 21 Proc. Zink (ZnSb hält 33 Proc.). Cooke.

B. *Antimonsaures Zinkoxyd.* — Der durch wenig antimons. Kali in einer Zinkvitriollösung erzeugte Niederschlag verschwindet wieder und wird erst bei mehr antimons. Kali beständig; es setzen sich dann in einigen Stunden kleine weiße Krystallkörner an die Wandungen des Gefäßes. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und ist sehr wenig in Wasser löslich. Berzelius. Aus siedender Lösung von antimons. Natron und Zinkvitriol erhält man ein amorphes Salz. Heffter (*Pogg.* 86, 418; *J. B.* 1852, 385).

C. *Fünffach-Schwefelantimonzink.* $Zn^3.S^6.(SbS)^2$. — Zinkvitriol in überschüssiges Fünffach-Schwefelantimonnatrium getröpfelt, giebt einen dunkelpomeranzengelben Niederschlag, beim Kochen in der Flüssigkeit löslich, beim Auswaschen zum Theil durchs Filter gehend. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 233).

D. *Fünffach-Selenantimonzink.* — Röthlicher Niederschlag. Hofacker (*Ann. Pharm.* 107, 6).

Zink und Tellur.

A. *Tellurzink.* — Die Metalle verbinden sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung zu einem grauen, metallglänzenden, porösen, strengflüssigen Gemisch von krystallischem Bruche, nicht in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure löslich. Berzelius (*Lehrb.* 3, 384).

B. *Tellurigsaures Zinkoxyd.* — Durch Doppelzersetzung. Weiße Flocken. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurzink.* — $3ZnS,TeS^2$. — Durch Doppelzersetzung. Der anfangs hellgelbe Niederschlag wird allmählich braun. Berzelius.

Zink und Wismuth.

Beide Metalle lassen sich nicht zusammenschmelzen. Cramer. — Beim Zusammenschmelzen gleicher Theile erhält man 2 Schichten, oben Zink, unten Wismuth, wenig Zink haltend, daher heller roth, kleinkörniger und spröder, als reines Wismuth, aber sich beim Erstarren ebenfalls stark ausdehnend. Marx (*Schw.* 58, 465). — Vergl. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 54, 247). Zink löst nur 2.4 Proc. Wismuth, Wismuth 8,6 bis 14,3 Proc. Zink. Matthiessen u. v. Bose (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 11, 430; *J. B.* 1861, 275). Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859 120) erwähnen eine Legirung ZnBi von 9,046 spec. Gew.

A. *Jodwismuthzink.* — Durch Sättigen einer erwärmten concentrirten Lösung von Jodzink mit Jodwismuth und langsames Verdunstenlassen bei mittlerer Temperatur. — Dunkelgranatrothe rectanguläre Prismen mit schiefer Endfläche. Verliert bei 100° alles Wasser. Zieht aus

der Luft rasch Feuchtigkeit an und wird matt. LINAU (*Pogg.* 111, 240; *J. B.* 1860, 178).

			LINAU.
Zn	65	3,7	4,80
2 Bi	416	24,3	23,75
8 J	1016	59,4	59,10
12 H^2O	216	12,6	12,40
$ZnJ^2,2BiJ^3,12H^2O$	1713	100,0	100,15

B. *Jodwismuth-Bromzink?* — Aus der gesättigten Lösung von Jodwismuth in Bromzink schießt ein krystallisches Doppelsalz an. LINAU.

Fernere Verbindungen des Zinks.

Mit fast allen folgenden Metallen. — Sehr kleine Mengen von Zinn, Blei, Eisen, Kupfer oder Quecksilber vermindern die Festigkeit des Zinks; sehr wenig Eisen oder Kupfer beschleunigt seine Lösung in Säuren; sehr wenig Blei, und besonders Quecksilber, macht sie langsamer. KARSTEN (*J. pr. Chem.* 16, 380).

DREI UND DREISSIGSTES KAPITEL.

KADMIUM.

STROMEYER. *Schw.* 22, 362; Ausz. *Gilb.* 60, 193.
HERMANN. *Gilb.* 59, 95 u. 113; 66, 276.
MEISSNER. *Gilb.* 59, 99.
ROLOFF. *Berl. Jahrb.* 1819, 250; *Gilb.* 70, 194.
KARSTEN. *Archiv für Bergbau u. Hüttenwesen* 1, 209; Ausz. *Berl. Jahrb.* 1819, 244.
JOHN. In seinem *Handwörterbuch der Chemie* 3, 299; *Berl. Jahrb.* 1819, 245. — *Berl. Jahrb.* 1820, 365.
CHILDREN. *Phil. Mag.* No. 259, 63; *Schw.* 24, 441.
CLARKE. *Ann. Phil.* 15, 272; *Schw.* 30, 322. — *Ann. Phil.* 18, 123; 3, 195.
HERAPATH. *Ann. Phil.* 19, 435.
CROFT. *Phil. Mag.* [3] 21, 355; *Berzel. Jahresber.* 23, 214. — *Chem. Gaz.* 1856, 121; *J. B.* 1856, 394.
v. HAUER. *Wien. Akad. Ber.* 15, 23 u. 17, 331; *J. B.* 1855, 390.
STADLER. *J. pr. Chem.* 91, 359; *J. B.* 1864, 749.

Klaprothium, Melinum. — Im Frühling 1818, wie es scheint, ungefähr gleichzeitig von STROMEYER und HERMANN entdeckt; von Ersterem genauer untersucht.

Vorkommen. Als Schwefelkadmium. — Außerdem in kleiner Menge in mehreren Arten von Galmei und Blende, namentlich in der strahligen Blende von Przibram zu 2 bis 3 Proc. STROMEYER. In der Blende von Nuissière zu 1,136 Proc. DAMOUR (*J. pr. Chem.* 13, 354). In der belgischen Zinkblende zu 0,13 bis 0,21 Proc. STADLER. Im kiesels. Zinkoxyd von Freiberg und von Derbyshire; im kohlens. Zinkoxyd von Mendip; im kohlens. und kiesels. Zinkoxyd der Cumberlandhöhle; im käuflichen englischen Zink; nicht im kohlens. Zinkoxyd von Holywell und im kiesels. Zinkoxyd aus Ungarn. CLARKE. In Kadmiumzinkspath von Wiesloch zu 1,58 Proc., BLUM

(*Jahrb. Min.* 1858, 289; *J. B.* 1858, 734); im Harzer Zinkvitriol. Bunsen (*J. B.* 1865, 242). Die bei der Bereitung des Zinks aus Galmei in Schlesien erhaltenen Zinkblumen (III, 1) enthalten ebenfalls gegen 3 Proc. — In der III, 1 erwähnten Steinkohlenasche.

Darstellung. Bei der Gewinnung von Zink entwickeln sich vor den Zinkdämpfen vorzugsweise die flüchtigeren Kadmiumdämpfe, welche an der Luft mit den ersten Antheilen des Zinks verbrennen. Man vermischt das so gewonnene Gemenge von Zinkoxyd mit 5 bis 6 Proc. (zuweilen bis zu 11 Proc., Mitscherlich) Kadmiumoxyd mit $^1/_4$ seines Gewichts an Kohle und erhitzt in eisernen Röhren bis zum Rothglühen, wo das Kadmium übergeht, das meiste Zink wegen nicht hinreichender Hitze zurückbleibt. Durch eine zweite Operation wird das Zink bis auf einige Procente, völlig wird es durch Auflösen des Metalls in Salzsäure und Fällen des Kadmiums mit Zink entfernt. Oder man löst nach Herapath das kadmiumhaltende Zinkoxyd in Salzsäure, fällt mit Zink und reinigt das Kadmium durch Destillation. S. Hollunder (*Kastn. Arch.* 12, 145), Stadler (*a. a. O.*). — Stromeyer löst das kadmiumhaltige Zink, Zinkoxyd oder Zinkerz in verdünnter Schwefelsäure, schlägt aus der mit Säure übersättigten Lösung das Kadmium durch Schwefelwasserstoff nieder, löst das ausgewaschene Schwefelkadmium in concentrirter Salzsäure, entfernt einen Ueberschuß derselben durch Verdunsten, und fällt das Kadmiumoxyd durch kohlens. Ammoniak, welches man ein wenig im Ueberschusse zufügt, um etwa beigemischtes Kupfer oder Zink wieder zu lösen. Das ausgewaschene und durch Glühen von seiner Kohlensäure befreite Kadmiumoxyd wird mit ausgeglühtem Kienruß in gläsernen oder irdenen Retorten mäßig rothgeglüht, wo das Metall übergeht. Stromeyer. — John behandelt das kadmiumhaltende Zink mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei das zugleich gelöste Kadmium durch das überschüssige Zink in grauen Flocken gefällt wird; löst diese in verdünnter Schwefelsäure, dampft ab, nimmt wieder in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und schlägt durch Zink das Kadmium nieder. — Oder Er fällt aus der Lösung kadmiumhaltender Zinkblumen in Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff Schwefelkadmium, zersetzt den Niederschlag durch Salpetersäure, dampft ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, und fällt das Kadmium durch Zink.

Eigenschaften. Krystallisirt leicht in Oktaedern; die bei der Destillation sich bildenden scheinbaren Polyeder sind nach G. Rose (*Pogg.* 85, 293) regellose Aggregate von Individuen. Von dichtem Gefüge und hakigem Bruche. Weich, jedoch härter und zusammenhaltender als Zinn; läßt sich leicht mit dem Messer schneiden; sehr biegsam; läßt sich sehr leicht in dünne Blättchen ausbreiten oder zu Drath ziehen. Stromeyer. Giebt beim Biegen den Laut des Zinns von sich. Children. Spec. Gew. nach dem Schmelzen 8,604 Stromeyer, 8,6355 Karsten, 8,67 Children, 8,677 Herapath, 8,75 John, 8,546 Schröder, 8,655 (bei 11°) Matthiessen; nach dem Hämmern 8,6944 Stromeyer, 9,05 Children, 8,667 Schröder. Stark glänzend; in der Farbe zwischen Zinn und Zink. — Schmilzt bei 320° Rudberg, bei 315 bis 316° Wood; verdampft etwas über dem Siedpuncte des Quecksilbers ohne besonderen Geruch. Stromeyer. Die Dämpfe sind orangegelb, schmecken widerlich und verursachen Kopfschmerz und andere Uebel. Wood (*Chem. News* 6, 135; *J. B.* 1862, 169). — Siedet bei 860° Deville u. Troost, bei 720° Becquerel. — Dampfdichte 3,94 Deville u. Troost (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, 357; *J. B.* 1859, 25).

Kadmium ist zweiwerthig. — Atomgewicht = 112. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 25, 118; *J. B.* 1857, 219) fand durch Erhitzen von wasserfreiem schwefels. Kadmiumoxyd in Schwefelwasserstoff in 3 Bestimmungen 111,998; Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 3) durch Bestimmung des Chlors in dem in

Chlorwasserstoff geschmolzenen Chlorid im Mittel von 6 Versuchen 112,24; LENNSSEN (*J. pr. Chem.* 79, 281; *J. B.* 1860, 181) durch Ermittelung des Oxydgehalts im wasserfreien oxals. Salz im Mittel von 3 Versuchen 112,052. STROMEYER gab die Zahl 111,48.

Verbindungen des Kadmiums.

Kadmium und Sauerstoff.

A. *Kadmiumsuboxyd?* — Oxals. Kadmiumoxyd, in einer Retorte bis zum Schmelzpuncte des Bleis erhitzt, verwandelt sich nach MARCHAND unter Entwicklung von Wasser, Kohlensäure und Sumpfgas in ein grünes Pulver. Quecksilber zieht aus ihm kein Metall aus. An der Luft erhitzt, stößt es unter lebhaftem Erglühen einen Rauch von braunem Oxyd aus, und läßt ein Gemenge von Metall und Oxyd, zum Theil zu goldgelben Körnern zusammenschmelzend. Theilt verdünnter Schwefelsäure, unter gelindem Aufbrausen von noch zurückgehaltener Kohlensäure, Oxyd mit, während Metall bleibt. Liefert, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, 106,13 Proc. Oxyd, hält also 92,9 Proc. Metall auf 7,1 Sauerstoff. MARCHAND (*Pogg.* 38, 145). Also ungefähr Cd^2O. So wird nach VOGEL d. J. (*J. Pharm.* [3] 28, 356; *J. B.* 1855, 390) nur ein Gemenge von Oxyd und Metall erhalten, um so reicher an Oxyd, je niedriger die Zersetzungstemperatur war. Essigsäure löst das Oxyd und läßt mikroskopische Metallkugeln.

B. *Kadmiumoxyd.* CdO. — Das Kadmium wird an der Luft etwas matt. STROMEYER. Es hält sich in feuchter Luft, welche frei von Kohlensäure ist; unter Wasser der kohlensäurefreien Luft dargeboten, bedeckt es sich mit weißem Pulver, wohl von Oxydhydrat; in kohlensäurehaltiger Luft erhält es einen weißgrauen Ueberzug, welcher Kohlensäure hält. BONSDORFF (*Pogg.* 42, 336). Unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, wird das Metall schwarzgrau, nach dem Trocknen gelb, und das Wasser hält eine Spur Kadmiumoxyd. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — An der Luft erhitzt, verbrennt es leicht zu Oxyd, das sich als ein braungelber, geruchloser Rauch erhebt. STROMEYER. — Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nur bei Gegenwart einer stärkern Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essigsäure, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung, STROMEYER, weit leichter bei Gegenwart von Chlorplatinwasserstoffsäure. ALBERTI. Den Wasserdampf zersetzt das Kadmium erst über seinem Siedpunkte in Kadmiumoxyd und Wasserstoffgas, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kadmiumdampf durch eine glühende Röhre geleitet wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351). Es löst sich rasch in kalter Salpetersäure. STROMEYER. — Man erhält das Kadmiumoxyd durch Verbrennen des Kadmiums oder durch Glühen des kohlens. oder salpeters. Oxyds.

Bald braungelbes, bald braunrothes, bald dunkelbraunes Pulver; schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der heftigsten Weißglühhitze. STROMEYER. Spec. Gew. 6,9502. KARSTEN. Von HERAPATH beim Sublimiren des Metalls in einer lufthaltenden Glasröhre in purpurnen, undurchsichtigen, strahlenförmig vereinigten Nadeln erhalten. Durch mehrstündiges Erhitzen des amorphen Oxyds im Sauerstoffstrome bei Weißglühhitze erhielt es SIDOT (*Compt. rend.* 69, 201) in dunkelrothen, anscheinend kubischen Krystallen sublimirt. — Das durch starkes Glühen des salpeters. Salzes erhaltene Oxyd bildet ein krystallisches, dunkelblauschwarzes Pulver, aus mikroskopischen, wahrscheinlich regulären Oktaedern bestehend. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34). v. HAUER. In einem schlesischen Zinkofen beobachtete WERTHER Combinationen des tesseralen Oktaeders mit Ikositetraeder, Würfel und Rhombendodekaeder von 8,111 spec. Gew. (*J. pr. Chem.* 55, 118; *J. B.* 1852, 390). — Wird in trocknem Chlorgase bei

Rothglühhitze in überdestillirendes Chlorkadmium verwandelt. R. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 147). — Kohle entzieht bei schwacher Glühhitze den Sauerstoff. Das sich auf der Kohle vor dem Löthrohr reducirende Kadmium verbrennt gleich wieder und beschlägt die Kohle braungelb oder roth. — Zieht an der Luft Kohlensäure an und wird weiß.

			STROMEYER.	NICKLÈS.
Cd	112	87,5	87,45	90 bis 91
O	16	12,5	12,55	10 „ 9
CdO	128	100,0	100,00	100 100

C. *Kadmiumoxydhydrat.* — 1. Kadmium unter Ammoniakwasser mit Eisen oder Kupfer in Berührung bildet warzenförmige, nur spurweise krystallisirte Anhäufungen von Oxydhydrat. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] 12, 406; *J. B.* 1847 u. 1848, 436). — 2. Durch Fällen eines Kadmiumsalzes mit Kalihydrat. Nur bei verdünnten Lösungen ist das Hydrat frei von Säure. SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 168). — Weiß; verliert in der Glühhitze (bei 300°, ROSE) sein Wasser; zieht an der Luft Kohlensäure an. STROMEYER, H. ROSE.

			NICKLÈS (1).	SCHAFFNER (2).
CdO	128	87,67	89,74	
H^2O	18	12,33	10,26	12,71
$Cd.O^2.H^2$	146	100,00	100,00	

Die *Kadmiumsalze* sind farblos oder weiß, röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, Lackmus, schmecken widrig metallisch und wirken brechenerregend. S. MARMÉ (*N. Repert.* 16, 303; *J. B.* 1867, 259). Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Mit kohlens. Natron beschlagen sie in der inneren Löthrohrflamme die Kohle gelb oder braunroth. Ihre Lösung in Wasser giebt folgende Reactionen: Zink fällt metallisches Kadmium in Dendriten. CLARKE's Angabe, daß auch Eisen das Kadmium fälle, widersprechen MEISSNER und FISCHER. — Schwefelwasserstoff schlägt auch bei Säureüberschuß alles Kadmium als Schwefelkadmium nieder, welches anfangs citronen-, hierauf pomeranzengelb erscheint; eben so wirken Schwefelwasserstoffalkalien, in deren Ueberschuß der Niederschlag unlöslich ist. — Frisch gefälltes gewässertes Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelkobalt und Schwefelnickel fällen aus den Kadmiumsalzen ebenfalls Schwefelkadmium. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). — Aetzende Alkalien fällen weißes Oxydhydrat, sehr leicht in einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak löslich, nicht in Kali oder Natron. Auch aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak fällt Hydrothion Schwefelkadmium. Die ammoniakalische Lösung trübt sich durch viel Wasser und durch Kochen. — Einfach- und zweifach-kohlens. Ammoniak, Kali oder Natron fällen weißes kohlens. Oxyd, im Ueberschuß von kohlens. Kali und Natron nicht, von kohlens. Ammoniak sehr wenig löslich. Nur wenn das Salz viel freie Säure hält, löst sich der Niederschlag in überschüssigem kohlens. Ammoniak. STROMEYER. — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors. Kadmiumoxyd. — Oxalsäure und oxals. Alkalien fällen weißes oxals. Oxyd, nicht in oxals. Alkalien, aber leicht in Ammoniak löslich. — Cyankalium fällt weißes Cyankadmium, leicht löslich im Ueberschuß von Cyankalium. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der weiße Niederschlag durch Blutlaugensalz und der gelbe durch rothes Blutlaugensalz lösen sich in Salzsäure. Durch Zusatz von unterschwefligs. Natron und Salzsäure wird kein Schwefelkadmium gefällt; auch geben chroms., bernsteins. und benzoes. Alkalien, Schwefelcyankalium

so wie Galläpfeltinctur keinen Niederschlag. — Die nicht in Wasser löslichen Kadmiumsalze lösen sich in Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure und in kaltem wässrigen schwefels., salzs., salpeters. und bernsteins. Ammoniak.

Kadmium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Kadmiumoxyd. — Weißes Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei, nicht in Wasser löslich. STROMEYER. Spec. Gew. ungefähr 4,4938. KARSTEN. Nach STROMEYER und JOHN ist das Salz wasserfrei; nach LEFORT (*J. Pharm.* [3] 12, 406; *J. B.* 1847 u. 1848, 436) ist das durch kohlens. Alkalien gefällte Salz $2(Cd.O^2.CO),H^2O$. Das Wasser entweicht erst bei 80 bis 120°.

Kadmiumoxyd hat nach H. ROSE (*Pogg.* 85, 304; *J. B.* 1852, 307) eine bedeutend größere Affinität zur Kohlensäure und geringere zum Wasser als Zinkoxyd (III, 11). Die durch kohlens. Natron erzeugten Niederschläge lassen sich schwierig auswaschen. Mit kohlens. Kali entstehen Niederschläge, die dem neutralen Salze sehr nahe kommen, besonders bei Anwendung von überschüssigem kohlens. Kali. Die an Kohlensäure ärmste und an Wasser reichste Verbindung bildet sich in verdünnten heißen Lösungen und hält, bei 100° getrocknet, auf 59 At. CdO, 50 At. CO^2 und 21 At. H^2O. Die Niederschläge verlieren selbst bei 300° keine Kohlensäure, nur etwas Wasser und halten auch nach dem Glühen noch oft Spuren von Kohlensäure.

Kadmium und Bor.

Borsaures Kadmiumoxyd. — Durch Fällung von schwefels. Kadmiumoxyd mit Borax. STROMEYER. Der in der Kälte hervorgebrachte Niederschlag hält etwas mehr Borsäure als dem einfach-sauren Salz entspricht. In der Hitze gefällt, ist der nicht ausgewaschene, nur ausgepreßte Niederschlag wesentlich $3CdO,2B^2O^3,3H^2O$, aber hält noch schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kadmiumoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 88, 299; *J. B.* 1852, 318).

Kadmium und Phosphor.

A. *Phosphorkadmium.* — Grau, schwach metallglänzend, sehr spröde und sehr strengflüssig. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Flamme zu phosphors. Kadmiumoxyd; löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff. STROMEYER. VIGIER (*Bull. soc. chim.* 1861, 5; *J. B.* 1861, 117) erhielt es wie Phosphorzink (III, 12) in grauen, zerbrechlichen, kleinen Nadeln oder als geschmolzene Masse. Bei Zutritt der Luft bilden sich rothe Nadeln von durch rothen Phosphor gefärbtem phosphors. Kadmiumoxyd.

B. *Unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd.* — Wässrige unterphosphorige Säure, mit überschüssigem kohlens. Kadmiumoxyd kalt gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert kleine Krystalle. Diese entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte, unter Sublimation von viel Phosphor, ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, von welchem sich blos eine Blase von selbst entzündet, und lassen ein Gemenge von nicht ganz 1 Th. braunem Phosphoroxyd (amorphem Phosphor?) und etwas über 99 Th. phosphors. Kadmiumoxyd, in welchem auf 56,86 Oxyd 43,14 Phosphorsäure kommen. H. ROSE (*Pogg.* 12, 91).

C. *Phosphorigsaures Kadmiumoxyd.* — Aus schwefels. Kadmiumoxyd und phosphorigs. Ammoniak oder Natron. — Weißes Pulver, welches unter 200° 11,79 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. 12,33 Proc.) verliert, davon die

Hälfte bereits neben Vitriolöl. Entwickelt beim Glühen Wasserstoffgas, fast ganz frei von Phosphor, dabei sublimirt etwas Kadmium. Der graue halbgeschmolzene Rückstand ist ein Gemenge von pyrophosphors. Kadmiumoxyd, metallischem Kadmium und Phosphorkadmium. RAMMELSBERG (*Pogg.* 132, 488). H. ROSE (*Pogg.* 9, 41).

	Getrocknet.		RAMMELSBERG.
Cd	112	58,23	57,67
H	1	0,52	
P	31	16,15	15,33
3 O	48	25,00	
$Cd.O^2.PHO$	192	100,00	

D. *Orthophosphorsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* — 1. Durch Zersetzen von pyrophosphors. Kadmiumoxyd mit Wasser bei hoher Temperatur (s. E). — 2. Durch Fällung eines Kadmiumsalzes mit $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches erst bei anfangender Weißglühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt und 69,28 Kadmiumoxyd gegen 30,72 Phosphorsäure hält. STROMEYER.

b. *Saures.* — Durch Zersetzen von pyrophosphors. Kadmiumoxyd (s. E). — Gummiartige Masse, aus deren Lösung Weingeist gesättigtes orthophosphors. Kadmiumoxyd fällt, während freie Phosphorsäure in Lösung bleibt. REYNOSO.

E. *Pyrophosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Man fällt schwefels. Kadmiumoxyd durch pyrophosphors. Natron. — Weißes Pulver, welches in Ammoniak, pyrophosphors. Natron und Säuren löslich, in Aetzkali unlöslich ist. Durch Glühen im Wasserstoffstrome entstehen ähnliche Producte wie beim Zinksalz. — Löst sich in wässriger schwefliger Säure und wird aus der Lösung in perlglänzenden Blättchen gefällt. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 153; *J. B.* 1847 u. 18,8, 349). Mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und 5 bis 6 Stunden auf 280 bis 300° erhitzt, zersetzt es sich in saures orthophosphors. Kadmiumoxyd, das gelöst bleibt, und gesättigtes orthophosphors. Kadmiumoxyd. REYNOSO (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, 107; *J. B.* 1852, 319).

	Geglüht.		SCHWARZENBERG.
2 CdO	256	64,32	63,65
P^2O^5	142	35,68	36,35
$Cd^2.O^4.P^2O^3$	398	100,00	100,00

Das krystallisirte Salz hält bei 100° 8,99 Proc. = 2 At. H^2O (Rechn. 8,28).

F. *Metaphosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Salpeters. Kadmiumoxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, giebt einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst, sich aber beim Aussetzen an die Luft wieder abscheidet. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 334).

Kadmium und Schwefel.

A. *Schwefelkadmium.* — a. *Einfach.* — Findet sich als *Greenockit.* — Wird als *Jaune brillant* für die Malerei dargestellt. — 1. Bildet sich schwierig beim Zusammenschmelzen von Kadmium mit Schwefel, leichter beim Glühen von Kadmiumoxyd mit Schwefel, und zwar wird nach SIDOT (*Compt. rend.* 62, 999; *J. B.* 1866, 4) durch Glühen von Kadmiumoxyd im Schwefeldampf bei sehr hoher Temperatur krystallisches Schwefelkadmium erhalten. — 2. Fällt in gelben Flocken nieder beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen mit Kadmiumsalzen. Schmilzt man diesen Nie-

derschlag bei anfangender Weißglühhitze, so gesteht es beim Erkalten zu durchsichtigen, citrongelben, glimmerartigen Blättchen. STROMEYER. SIDOT. — 3. Durch einstündiges Zusammenschmelzen des gefällten, scharf getrockneten Schwefelkadmiums mit 5 Th. kohlens. Kali und eben so viel Schwefel bei einer nicht allzuhohen Temperatur und Auswaschen der langsam erkalteten Masse erhält man es in mikroskopischen Krystallen. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34; *J. B.* 1853, 367). — 4. Man leitet trocknen Schwefelwasserstoff über möglichst stark erhitztes Chlorkadmium. SCHÜLER. Vergl. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). — 5. Durch Zusammenschmelzen von schwefels. Kadmiumoxyd, Fluorcalcium und Schwefelbarium zu gleichen Theilen. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 52, 1304; *J. B.* 1861, 5). — 6. Durch Erhitzen von Kadmium mit wässriger schwefliger Säure auf 200° in geschlossenem Glasrohr. GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142).

Das gefällte Schwefelkadmium ist ein pomeranzengelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen bis zum Glühen erst bräunlich, dann carmoisinroth wird. Der Greenockit krystallisirt hexagonal und zwar ausgezeichnet hemimorphisch. Das hexagonale Prisma auf der einen Seite durch 2P, P, ½P und bisweilen 0P begrenzt, während auf dem anderen Ende das basische Pinakoid alles andere verdrängt. — P : P = 139°39′ (Polkanten); P : 0P = 136°24′; ½P : 0P = 154°32′; 2P : 0P = 117°42′. Die künstlich dargestellten Krystalle stimmen in den Winkeln mit den natürlichen überein, sind aber nicht hemimorph und zeigen außer den holoedrischen Formen noch mancherlei hemiedrische (Rhomboeder und Scalenoeder). SCHÜLER. Greenockit ist demantglänzend, halbdurchsichtig, honiggelb, von pomeranzengelbem bis ziegelrothem Pulver. Härte 3,5. Spec. Gew. des natürlichen 4,8 BROOKE, 4,908 BREITHAUPT, des nach (4) dargestellten 4,5 SCHÜLER, des geschmolzenen künstlichen 4,605. KARSTEN. Bei keiner Temperatur verdampfbar. STROMEYER. — Löst sich selbst in erhitzter Salzsäure schwierig auf, wenn sie verdünnt ist; leicht, auch in der Kälte, in concentrirter. STROMEYER. Löst sich leicht in Salpetersäure, MEISSNER, und in kochender verdünnter Schwefelsäure, $^1/_6$ Vitriolöl haltend. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 286; *J. B.* 1860, 659). Zersetzt den Wasserdampf wenig beim Rothglühen; giebt beim Weißglühen Oxyd. REGNAULT. Löst sich sehr wenig in Ammoniak. WACKENRODER (*Repert.* 46, 226).

			STROMEYER. Künstlich.	CONNELL. Natürlich.	THOMSON. Natürlich.	SCHÜLER. Künstlich.
Cd	112	77,77	78,02	77,30	77,6	77,9
S	32	22,22	21,98	22,56	22,4	
Fe				Spur		
CdS	144	100,00	100,00	99,86	100,0	

b. *Kadmiumpentasulfid.* CdS^5. — Durch Fällen eines neutralen Kadmiumsalzes mit gelöstem Fünffach-Schwefelkalium. Eigenschaften wie bei Fünffach-Schwefelzink. Hellgelb, nach dem Trocknen pomeranzengelb. Läßt beim Glühen bei abgehaltener Luft 53,4 Proc. CdS (Rechn. 52,23). SCHIFF (*Ann. Pharm.* 115, 74; *J. B.* 1860, 84).

B. *Tetrathionsaures Kadmiumoxyd.* — Aus tetrathions. Bleioxyd und schwefels. Kadmiumoxyd. — Zerfließliche Krystallmasse, deren Lösung sich nach und nach zersetzt. KESSLER (*Pogg.* 74, 249; *J. B.* 1847 u. 1848, 376).

C. *Schwefligsaures Kadmiumoxyd.* — Das Kadmium löst sich in wässriger schwefliger Säure unter Bildung von viel Schwefelkadmium zu schwefligs. Kadmium-

oxyd. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 16, 1070). — a. *Wasserfreies.* — Leitet man schweflige Säure durch in Wasser vertheiltes kohlens. Kadmiumoxyd, so erhält man eine vollständige Auflösung, aus welcher das Salz sich beim Abdampfen in undeutlich krystallischer Form absetzt. Scheint sich sehr langsam zu oxydiren. Löst sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und läßt einen gelblichen Rückstand von Kadmiumoxyd, Schwefelkadmium und schwefels. Kadmiumoxyd. RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 256).

			RAMMELSBERG.
CdO	128	66,67	66,25
SO^2	64	33,33	
$Cd.O^2.SO$	192	100,00	

b. *Gewässertes.* — Aus der Lösung von kohlens. Kadmiumoxyd in wässriger schwefliger Säure fällt absoluter Weingeist einen dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, der beim Erhitzen kein Wasser verliert, aber unter der Flüssigkeit sich in kleine silberglänzende Krystalle des gewässerten Salzes verwandelt. MUSPRATT (*Phil. Mag.* [3] 30, 414; *Ann. Pharm.* 64, 242).

	Krystalle.		MUSPRATT.
CdO	128	56,14	
SO^2	64	28,07	27,98
$2\ H^2O$	36	15,79	15,90
$Cd.O^2.SO,2H^2O$	228	100,00	

C. *Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd.* — Die Lösung des kohlens. Kadmiumoxyds in wässriger Unterschwefelsäure läßt bei langsamem Abdampfen eine krystallische, sehr herb schmeckende, sehr leicht in Wasser lösliche und an feuchter Luft zerfließende Salzmasse. HEEREN (*Pogg.* 7, 183).

E. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd.* — 1. *Basisches.* — 1. Durch starkes Rothglühen des neutralen Salzes. STROMEYER. — 2. Durch vollständige Fällung von 1/3 der Lösung des neutralen Salzes mit Kali und Kochen mit der übrigen Lösung. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 286; *J. B.* 1847 u. 1848, 436. Vergl. *Schw.* 60, 344). — Schwer in Wasser löslich, daraus in Schuppen anschießend. STROMEYER.

			(1) KÜHN	(2).
2 CdO	256	72,32	72,01	72,14
SO^3	80	22,60	21,96	22,58
H^2O	18	5,08	6,03	5,28
$2CdO,SO^3,H^2O$	354	100,00	100,00	100,00

2. *Neutrales.* — a. $Cd.O^2.SO^2.H^2O$. — Beim Eindampfen einer Lösung von schwefels. Kadmiumoxyd mit überschüssiger Säure erhielten KÜHN und v. HAUER feste Krusten undeutlicher Krystalle. Dasselbe Salz erhält man durch Zusatz von conc. Schwefelsäure zu der siedend gesättigten Lösung von schwefels. Kadmiumoxyd. v. HAUER.

			KÜHN.	v. HAUER.
CdO	128	56,64	55,70	56,63
SO^3	80	35,40	35,53	35,46
H^2O	18	7,96	8,80	7,90
$Cd.O^2.SO^2.H^2O$	226	100,00	100,03	99,99

Verliert bei 100° alles Wasser. v. HAUER.

b. $3(Cd\ O^2.SO^2),8H^2O$. — Wird durch freiwilliges Verdunsten der gesättigten Lösung in großen durchsichtigen Krystallen erhalten, die nach

STROMEYER an der Luft stark verwittern, nach MEISSNER und v. HAUER luftbeständig sind. Monoklin; Krystalle von tafelförmigem Habitus durch Vorherrschen von 0P. An dem Prisma ∞P sind die scharfen Seitenkanten abgestumpft durch ∞P∞̀; außerdem die Hemipyramide P und das zugehörige Orthodoma P∞; das Klinodoma 2P∞̀ bildet mit P und ∞P eine Zone; äußerst selten auch die Hemipyramide —P. — ∞P : ∞P = *109°24'; 0P : ∞P = *112°32'; 0P : P∞ = 127°59'; 2P∞̀ : 2P∞̀ (oben) = 78°44'. An der Grundform ist die Mittelkante = 93°25'; die orthodiagonale Polkante = 108°37'; die klinodiagonalen Polkanten = 115°36' und 138°16'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 30' ab. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie*, Berlin 1855, 103. — *Die neuesten Forschungen in der krystallogr. Chemie*, Leipzig 1857, 49). — Die Krystalle verlieren bei 100° 11,81 Proc. Wasser (5 At. = 11,72 Proc.), v. HAUER, bei schwachem Glühen ohne zu schmelzen alles Wasser ohne Verlust von Säure; bei stärkerem Glühen entweicht die Hälfte der Schwefelsäure und es erübrigt das Salz 1. STROMEYER. v. HAUER. In sehr anhaltender Glühhitze entweicht noch ein Theil der übrigen Schwefelsäure. 1 Th. Wasser löst bei 23° 0,59 wasserfreies Salz, nicht viel mehr in der Hitze. Die gesättigte Lösung kocht bei 102°. Aus dieser fällt Weingeist ein Oel, welches sich wieder in dasselbe Salz umwandelt. v. HAUER. — Spec. Gew. 3,05 GIESECKE, 2,939 BUIGNET. — Von Wasserstoff wird das trockne Salz bei Rothglühhitze zu Schwefelkadmium (und etwas Kadmium) reducirt, nicht zu Oxysulfid, wie schwefels. Zinkoxyd. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34; *J. B.* 1853, 367).

			v. HAUER.	RAMMELSBERG.	v. HAUER.
3 CdO	384	50,00	49,54		
3 SO^3	240	31,25	31,52		
8 H^2O	144	18,75	18,97	19,16	18,93
$3(Cd.O^2.SO^2),8H^2O$	768	100,00	100,03		

STROMEYER fand, daß das wasserfreie Salz 34,27 Proc. Krystallwasser aufnahm und berechnete hierzu die Zusammensetzung $Cd.O^2.SO^2,4H^2O$; später gab RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, 507) die Formel $Cd.O^2.SO^2,3H^2O$, bis endlich v. HAUER die wahre Zusammensetzung ermittelte. Besonders stellte Er nochmals (*Wien. Akad. Ber.* 25, 135) den Wassergehalt fest. Auch RAMMELSBERG giebt jetzt (*Die neuesten Forsch. in der krystallogr. Chemie* 1857, 49) der HAUER'schen Formel den Vorzug.

c. Aus heißen Lösungen krystallisirt ein Salz in scheinbar regulären sechsseitigen Pyramiden mit abgestumpften Endecken, das an der Luft nicht verwittert, aber das Krystallwasser bei 100° fast völlig verliert. ROSE (*Pogg.* 85, 305). WEBER fand 50,23 Proc. CdO, 31,80 SO^3, 18,13 H^2O (fast ganz die Zahlen von c) und berechnet hieraus $2Cd.O^2.SO^2,5H^2O$ (Rechn. 50,59, 31,62, 17,79). Das Fortgehen alles Wassers bei 100° spricht jedenfalls dafür, daß hier ein eigenes Salz vorlag.

F. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkadmium.* — Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium giebt mit Kadmiumsalzen einen citrongelben, ein wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslichen Niederschlag. BERZELIUS.

Kadmium und Selen.

A. *Selenkadmium.* — Selendampf verbindet sich mit erhitztem Kadmium unter Feuererscheinung. — Goldgelb, metallglänzend, krystallisch. Giebt mit Borax geschmolzen eine grauschwarze, blättrige und krystallische, leicht zerreibliche Masse. Spec. Gew. 8,789. LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 92). — Aus wässrigem Chlorkadmium fällt Selenwasserstoff dunkelbraunes Selenkadmium, mit Salzsäure Selenwasserstoff entwickelnd. UELSMANN (*Ann. Pharm.* 116, 122; *J. B.* 1860, 93).

			Little.	Uelsmann.
Cd	112	56,43	56,57	58,28
Se	79,4	43,57		41,53
CdSe	191,4	100,00		99,81

B. *Selenigsaures Kadmiumoxyd.* — Selenige Säures fällt die Kadmiumsalze nicht. — Selenigs. Ammoniak giebt mit Chlorkadmium einen weißen, der Thonerde ähnlichen Niederschlag, der sich an der Luft pomeranzengelb färbt. Enthält kein Wasser. Löslich in seleniger Säure. Giebt beim Erhitzen in der Glasröhre ein gelbrothes Sublimat. Muspratt (*Chem. Soc. Q. J.* 2, 65; *J. B.* 1849, 251).

C. *Selensaures Kadmiumoxyd.* — Krystallisirt aus der fast syrupsdicken Lösung bei freiwilligem Verdunsten oder beim Erkalten. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 39, 299; *J. B.* 1860, 86). Rhombisch, isomorph mit dem entsprechenden Mangansalz. Krystalle, tafelförmig durch vorherrschendes Brachypinakoid, zeigen außerdem noch P und das Makrodoma 2P$\bar{\infty}$. — P : P = *113°48′, 111°54′ (Polkanten), 102°53′ (Mittelkante); P : 2P$\bar{\infty}$ = 142°24′; 2P$\bar{\infty}$: 2P$\bar{\infty}$ = *121°49′. Das Brachydoma meistens gekrümmt. Topsöe (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 19). Luftbeständig, farblos, durchsichtig und diamantglänzend. Spec. Gew. 3,632. Topsöe. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Verliert bei 100° 6,13 Proc. Wasser (Rechn. für 1 At. = 6,18). v. Hauer.

			v. Hauer.
CdO	128	43,92	43,38
SeO^3	127,4	43,72	43,56
2 H^2O	36	12,36	12,33
$Cd.O^2.SeO^2,2H^2O$	291,4	100,00	99,27

D. *Selendithionigsaures Kadmiumoxyd.* — Weiß, schwerlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen in Selenkadmium und Schwefelsäure. Rathke (*J. pr. Chem.* 95, 1; *J. B.* 1865, 145).

Kadmium und Jod.

A. *Jodkadmium.* — 1. Sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege, durch Digestion von Kadmium mit Jod und Wasser, darstellbar. Stromeyer. — 2. Man verdampft eine Lösung von 20 Th. Jodkalium und 15 Th. schwefels. Kadmiumoxyd zur Trockne, erwärmt mit absolutem Weingeist und bringt den Auszug zum Krystallisiren. A. Vogel (*N. Repert.* 12, 393; *J. B.* 1864, 242). — Schmilzt äußerst leicht, krystallisirt beim Erkalten, aus Weingeist oder Wasser, in wasserhellen, luftbeständigen, großen sechsseitigen Tafeln, von einem dem Metallglanz sich nähernden Perlglanze. Grailich (*Wien. Akad. Ber.* 27, 181) fand 0P, P, ∞P; 0P : P = 130°9′; spaltbar parallel 0P. Spec. Gew. 4,576. Bödeker. 1 Th. Jodkadmium löst sich bei

	20°	40°	60°	80°	100°	
in	1,08	1,00	0,93	0,86	0,75	Th. Wasser.

Kremers (*Pogg.* 103, 57; 104, 133; *J. B.* 1858, 40). Ueber spec. Gew. und Ausdehnung der Lösung vergl. Kremers (*a. a. O.* und *Pogg.* 111, 60; *J. B.* 1860, 46). — Aus der wässrigen Lösung fällt Schwefelwasserstoff nur langsam Schwefelkadmium. Stromeyer.

			Stromeyer.
Cd	112	30,60	30,54
2 J	254	69,40	69,46
CdJ^2	366	100,00	100,00

B. *Jodsaures Kadmiumoxyd.* — Concentrirte Lösungen von jods. Natron und essigs. Kadmiumoxyd geben sogleich einen im überschüssigen Kadmiumsalze löslichen, anfangs voluminösen, bald zu einem Krystallmehl zusammenfallenden Niederschlag. Nach dem Trocknen ist er ein wasser-

freies weißes Pulver. Dasselbe entwickelt beim Erhitzen Sauerstoff und Joddampf, und läßt ein braunrothes Gemisch von Kadmiumoxyd und Jodkadmium, aus welchem Wasser nichts auszieht, Salpetersäure aber Jod frei macht. — Das Pulver löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Salpetersäure und Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 566).

C. *Ueberjodsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Mesohyperjodsaures.* $Cd^3.O^6.(JO^2)^2,5H^2O^2$. Fällt beim Eintropfen von metahyperjods. Natron ($Na.O.JO^3$) in schwefels. Kadmiumoxyd als weißer Niederschlag zu Boden, während das saure Filtrat viel Kadmium und Ueberjodsäure hält. Mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. — b. *Metahyperjodsaures.* $Cd.O^2.(JO^3)^2$. Kohlens. Kadmiumoxyd verwandelt sich in heißer wässriger Ueberjodsäure in ein schweres weißes Pulver. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 516; *J. B.* 1868, 167).

	a.		RAMMELSBERG.		b.		RAMMELSBERG.	
3 Cd	336	40,00	41,68	Cd	112	22,67	24,91	25,84
2 J	254	30,24	28,96	2 J	254	51,42		49,53
10 O	160	19,05		8 O	168	25,91		
5 H^2O	90	10,71						
$Cd^3.O^6.(JO^2)^2,5H^2O$	840	100,00		$Cd.O^2.(JO^3)^2$	494	100,00		

Für a paßt die Formel $Cd^{10}J^6O^{31},15H^2O$ genauer, b hielt von dem folgenden Salz c beigemengt. RAMMELSBERG.

c. *Dihyperjodsaures.* $Cd^4.O^8.J^2O^3,3H^2O$. — Wird wie b aus wässriger Ueberjodsäure und kohlens. Kadmiumoxyd, aber bei Gegenwart von weniger freier Säure, gleichfalls als schweres weißes Pulver erhalten. — d. *Dimesohyperjodsaures.* $Cd^2.O^4.J^2O^5,9H^2O$. Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlaugen von b oder c. Kleine starkglänzende, wahrscheinlich rhombische Krystalle. Rechtwinklich rhombische Tafeln mit Zuschärfung durch ∞P und ∞P2̆; oben ein Brachydoma, P∞̆. — ∞P : ∞P∞̆ = *120°45′; ∞P : ∞P = 118°30′; P∞̆ : ∞P∞̆ = *128°30′; ∞P2̆ : ∞P2̆ = 80°6′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 48′ ab. — Löst sich nicht in Wasser und verwandelt sich beim Kochen damit in ein gelbliches Pulver, wohl von c. RAMMELSBERG.

	c.		RAMMELSBERG.		d.		RAMMELSBERG.
4 Cd	448	48,07	46,58	2 Cd	224	27,57	26,41
2 J	254	27,25	28,37	2 J	254	32,40	32,90
11 O	176	18,88		9 O	144	18,37	
3 H^2O	54	5,80		9 H^2O	162	20,66	
$Cd^4.O^8.J^2O^3,3H^2O$	932	100,00		$Cd^2.O^4.J^2O^5,9H^2O$	784	100,00	

S. über diese überjods. Salze auch I, 2, 303.

Kadmium und Brom.

A. *Bromkadmium.* — a. *Wasserfreies.* — Das Kadmium nimmt in der Kälte kein Brom auf, aber fast bis zum Glühen erhitzt, verschluckt es den Bromdampf unter Bildung weißer Nebel von Bromkadmium. — Schmilzt leicht (krystallisirt beim Erkalten, CROFT), und sublimirt bei stärkerem Erhitzen in weißen perlglänzenden Blättchen. — Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt, löst sich aber in Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether ohne Zersetzung. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 387). Spec. Gew. 4,712 bis 4,91. BÖDEKER u. GIESECKE.

			Berthemot.
Cd	112	41,16	41,47
2 Br	160	58,82	58,53
$CdBr^2$	272	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Die durch Auflösen von a oder durch Digestion von Kadmium mit Brom und Wasser erhaltene Lösung liefert beim Abdampfen und Erkälten lange, weiße, verwitternde Nadeln. Berthemot. Sie verlieren bei 100° die eine Hälfte ihres Wassers, bei 200°, ohne zu schmelzen, die andere, ein schmelzartiges Ansehen annehmend. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 241). Bei raschem Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, worauf sie zu trocknem Bromkadmium werden. Berthemot. — Vergl. Croft (*Phil. Mag. J.* 21, 356). Ueber spec. Gew. und Ausdehnung der Lösung s. Kremers (bei Jodkadmium).

			Croft.	Rammelsberg.
$CdBr^2$	272	79,07	79,05	80,5
4 H^2O	72	20,93	20,95	19,5
$CdBr^2,4H^2O$	344	100,00	100,00	100,0

B. *Bromsaures Kadmiumoxyd.* — Man fällt schwefels. Kadmiumoxyd durch broms. Baryt und verdunstet das Filtrat neben Vitriolöl. — Durchsichtige rhombische Säulen von 127 und 53°, die scharfen Seitenkanten gerade abgestumpft und durch 2 schmale Flächen zugeschärft; die Enden mit 4 Flächen zugespitzt. Die Krystalle geben beim Erhitzen Bromdampf und Sauerstoff, und lassen ein braunes Gemenge von Kadmiumoxyd und durch Wasser ausziehbarem Bromkadmium. Sie lösen sich in 0,8 Th. kaltem Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 74).

			Rammelsberg.
CdO	128	33,16	33,38
Br^2O^5	240	62,18	61,92
H^2O	18	4,66	4,70
$Cd.O^2.(BrO^2)^2,H^2O$	386	100,00	100,00

Kadmium und Chlor.

A. *Chlorkadmium.* — a. *Wasserfreies.* — Durch Schmelzen von b erhält man es als eine durchsichtige, metallisch perlglänzende Masse von blättrigem Gefüge, durch Sublimation in durchsichtigen, glimmerartigen Blättchen von demselben Glanze. Schmilzt vor dem Glühen, verdampft bei etwas stärkerer Hitze. Verliert an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz und zerfällt zu einem weißen Pulver. Stromeyer. Spec. Gew. 3,625. Bödeker.

1 Th. löst sich bei 20° 40° 60° 80° 100°
in 0,71 0,72 0,72 0,70 0,67 Th. Wasser. Kremers. Ueber spec. Gew. und Ausdehnung der Lösung s. Kremers (bei Jodkadmium), ferner *Pogg.* 105, 360; *J. B.* 1858, 41.

b. *Gewässertes.* — Durchsichtige rechtwinklige Säulen, leicht in der Wärme verwitternd; leicht in Wasser löslich. Stromeyer. John.

			v. Hauer.
Cd	112	51,14	51,36
2 Cl	71	32,42	32,46
2 H^2O	36	16,44	16,18
$CdCl^2,2H^2O$	219	100,00	100,00

B. *Chlorsaures Kadmiumoxyd.* — Durch Fällen von chlors. Baryt mit schwefels. Kadmiumoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefel-

säure erhält man prismatische, sehr zerfließliche, auch in Weingeist leicht lösliche Krystalle, die bei 80° schmelzen und Wasser, Sauerstoff und Chlor abgeben. Der Rückstand ist ein Gemenge von durch Wasser ausziehbarem Chlorkadmium und einem weißen unlöslichen Oxychloride, welches indeß schon durch die Kohlensäure der Luft in kohlens. Kadmiumoxyd und in durch Wasser ausziehbares Chlorkadmium zersetzt wird. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 30, 321).

			WÄCHTER.
CdO	128	40,63	40,56
Cl^2O^5	151	47,94	
2 H^2O	36	11,43	
$Cd.O^2.(ClO^2)^2,2H^2O$	315	100,00	

C. *Ueberchlorsaures Kadmiumoxyd.* — Die Auflösung des Oxyds in der wässrigen Säure läßt beim Verdunsten eine durchsichtige, zerfließliche, in Weingeist lösliche Krystallmasse. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305).

D. *Chlorkadmium mit Schwefelkadmium.* — Bildet sich als ein weißer, durch Wasser zersetzbarer Niederschlag beim Fällen eines in conc. Salzsäure gelösten Kadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff. REINSCH (*Jahrb. pract. Pharm.* 13, 72).

Kadmium und Fluor.

Fluorkadmium. — Setzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung in weißen, undeutlich krystallischen Rinden fest an die Wandungen des Gefäßes ab. Schwierig in reinem Wasser, leichter in wässriger Flußsäure löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 26).

Kadmium und Stickstoff.

A. *Stickstoffkadmium?* — Wird wie das Stickstoffzink erhalten (III, 33). Es muß immer überschüssiger Salmiak vorhanden sein. Die Flüssigkeit trübt sich, indem das am —Pol frei werdende Ammoniak Kadmiumoxydhydrat fällt, welches sich jedoch dem —Pol zunächst durch das weiter entwickelte Ammoniak wieder löst. Am —Pol setzt sich bald eine schwammige, dunkel bleigraue, nicht krystallische Masse ab, sichtlich zunehmend, welche nach dem Pressen zwischen Glasplatten einem bleigrauen Amalgam ähnlich wird, und nach dem Waschen und Trocknen 4,8 spec. Gew. zeigt. 5 Gran dieser Masse liefern beim Erhitzen 0,18 bis 0,25 Cubikzoll engl. Stickgas, frei von Wasserstoffgas, und lassen einen gelbgrünen Rückstand, dem einige Kadmiumkügelchen beigemengt sind. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 99; *Pogg.* 54, 101).

B. *Salpetrigsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Basisches.* — $2CdO,N^2O^3$. (Gef. 76,45 Proc. CdO; Rechn. 77,11.) Durch Behandeln von b mit Wasser oder absolutem Alkohol bildet sich wenig weißes, in Wasser unlösliches Pulver. HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 334; *J. B.* 1863, 160).

b. *Neutrales.* — $Cd.O^2.(NO)^2,H^2O$. (Gef. 57,25 Proc. CdO; Rechn. 57,66.) Durch Doppelzersetzung von schwefels. Kadmiumoxyd und salpetrigs. Baryt. Beim Eindampfen ist jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Gelbe undeutlich zerfließliche Krystallmasse. Durch Erhitzen des trocknen Salzes oder der wässrigen Lösung wird ein basisches Salz gebildet. LANG (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860; *J. B.* 1862, 99).

C. *Salpetersaures Kadmiumoxyd.* — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln, STROMEYER, die an der Luft zerfließen, MEISSNER, v. HAUER, und sich in Weingeist lösen. CHILDREN. Schmilzt in seinem Krystallwasser bei 100° v. HAUER, bei 59°,5 ORDWAY (*Sill. am. J.* [2] 27, 14; *J. B.* 1859, 115), siedet bei 132°, bleibt beim Sieden klar und dünnflüssig, bis nahezu $^3/_4$ des Wassergehaltes entwichen sind. ORDWAY.

			Stromeyer.	v. Hauer.
CdO	128	41,56	42,15	40,78
N^2O^5	108	35,07	35,78	34,41
4 H^2O	72	23,37	22,07	24,81
$Cd.O^2.(NO^2)^2,4H^2O$	308	100,00	100,00	100,00

D. *Kadmiumoxyd-Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak löst leicht das Kadmiumoxyd auf, welches sich zuerst weiß färbt, und läßt es beim Abdampfen als gallertartiges Hydrat zurück. Stromeyer. — Kali fällt das Kadmiumoxyd aus seiner Lösung in Ammoniak. Wackenroder (*Ann. Pharm.* 41, 319).

Wässriges kohlens. Ammoniak löst nach Stromeyer kein Kadmiumoxyd auf; nach John und Herapath höchstens eine Spur, nach Clarke eine größere Menge.

E. *Phosphaminsaures Kadmiumoxyd.* — Phosphamins. Ammon giebt mit Kadmiumsalzen einen weißen mikroskopisch krystallischen Niederschlag. Schiff (*Ann. Pharm.* 104, 325; *J. B.* 1857, 103).

			Schiff.
Cd	112	36,85	36,6
2 P	62	20,39	20,6
$N^2H^2O^4$	94	30,92	
2 H^2O	36	11,84	12,0
$Cd.O^2.(PNHO)^2,2H^2O$	304	100,00	

F. *Phosphorsaures Kadmium-Ammoniumoxyd.* — Man tropft die neutrale Lösung eines Kadmiumsalzes zu wässrigem phosphors. Ammon. Der sehr voluminöse Niederschlag wird, doch nur bei Gegenwart von viel überschüssigem phosphors. Ammoniak, im Laufe von 24 Stunden krystallisch. Perl- bis seidenglänzende Krystallschuppen. Löst sich leicht in Ammoniak und Säuren. S. Drewsen (*Privatmittheilung*).

	Völlig lufttrocken.		Drewsen.
2 $(NH^4)^2O$	104	10,50	10,63
4 CdO	512	51,72	51,79
2 P^2O^5	284	28,68	28,58
5 H^2O	90	9,10	
$4(Cd.NH^4.O^3.PO),5H^2O$	990	100,00	

G. *Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — Die Lösung des unterschwefels. Kadmiumoxyds in erwärmtem Ammoniak, freiwillig verdunstend, setzt die Verbindung als Krystallmehl ab, jedoch, weil beim Verdunsten einige Zersetzung eintritt, mit Kadmiumoxydhydrat und unterschwefels. Kadmiumoxyd verunreinigt. Rammelsberg (*Pogg.* 58, 298).

			Rammelsberg.
4 NH^3	68	20,00	18,32
CdO	128	37,65	38,12
S^2O^5	144	42,35	
$4NH^3,CdO,S^2O^5$	340	100,00	

H. *Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.* — Das schwefligs. Kadmiumoxyd löst sich in heißem wässrigem Ammoniak. Beim Erkalten erhält man ein Krystallpulver oder sehr kleine glänzende Prismen. Gegen Wasser und in der Hitze verhält es sich wie die entsprechende Zinkverbindung. Rammelsberg (*Pogg.* 67, 256).

			Rammelsberg.
NH^3	17	8,14	7,97
CdO	128	61,24	61,26
SO^2	64	30,62	
NH^3,CdO,SO^2	209	100,00	

I. *Schwefligsaures Kadmium-Ammoniumoxyd.* — Man übersättigt wässriges Chlorkadmium mit Ammon und leitet in die klare Auflösung schweflige Säure. — Weißer krystallischer Niederschlag, im Ueberscbuß von schwefliger Säure theilweise löslich, durch Kochen sich wieder ausscheidend, fast unlöslich in Wasser. An der Luft erhitzt, entwickelt es schwefligs. Ammoniak und läßt ein Gemenge von Kadmiumoxyd und schwefels. Kadmiumoxyd. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34; *J. B.* 1853, 367).

			SCHÜLER.
$(NH^4)^2O$	52	16,88	16,08
CdO	128	41,56	41,87
2 SO^2	128	41,56	42,05
$(NH^4)^2.O^2.SO,Cd.O^2.SO$	308	100,00	100,00

K. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — a. $6NH^3,CdO,SO^3$. — 100 Th. trocknes schwefels. Kadmiumoxyd verschlucken unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weißen Pulver 48,69 Th. (6 At. Rechn. 48,75) Ammoniak. Die Verbindung entwickelt beim Glühen, unter Sublimation von sehr wenig schwefligs. Ammoniak, viel Ammoniakgas. Sie löst sich in Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 20, 152).

b. Gießt man eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Kadmiumoxyd in Weingeist, so scheiden sich kleine gelbe Krystalle ab, welche sich in Wasser zersetzen und an der Luft Ammoniak abgeben. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431). — Nach MÜLLER (*Ann. Pharm.* 149, 70) erhält man bei wenig abgeändertem Verfahren kurze sechsseitige Prismen mit vorherrschenden geraden Endflächen, zuweilen auch mit Flächen eines Dihexaeders anderer Ordnung, übrigens in den Eigenschaften mit MALAGUTI u. SARZEAU's Verbindung stimmend.

			MALAGUTI u. SARZEAU.
4 NH^3	68	19,53	19,45
CdO	128	36,80	36,50
SO^3	80	22,98	24,07
4 H^2O	72	20,69	
$4NH^3,CdO,SO^3,4H^2O$	348	100,00	

			MÜLLER.
8 NH^3	136	21,18	20,87
2 CdO	256	39,88	40,18
2 SO^3	160	24,92	25,38
5 H^2O	90	14,02	
$8NH^3,2CdO,2SO^3,5H^2O$	642	100,00	

L. *Schwefelsaures Kadmium-Ammoniumoxyd.* — Zuerst von MITSCHERLICH erhalten — Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung der beiden Salze zu gleichen Atomen erhält man das Salz in grossen fettglänzenden Krystallen. v. HAUER. Auch aus heißer Lösung erhält man dasselbe Salz. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 104, 325; *J. B.* 1857, 219). Monoklinisch, isomorph mit dem analogen Kalisalz. Combinationen von ∞P, ∞P2̀, ∞P3̀, ∞P∞̀, ∞P∞, 0P, P, —P, ½P∞, P∞̀. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 109°24'; 0P : P= 135°18', P : ∞P = 120°21'. RAMMELSBERG (*Wien. Akad. Ber.* 15, 23; *J. B.* 1855, 391). Kleine Krystalle sind durchscheinend, größere undurchsichtig. Luftbeständig, läßt sich schwierig trocknen, verwittert über Schwefelsäure. Verliert bei 100° alles Krystallwasser, schmilzt bei höherer Temperatur theilweise im Krystallwasser, verliert dann Wasser und schwefels. Ammon, endlich Schwefelsäure und läßt basisch-schwefels. Kadmiumoxyd (III, 68) — Läßt sich aus wenig Wasser umkrystalliren. v. HAUER. — Spec. Gew. 2,073. SCHIFF.

			v. HAUER.
2 NH^3	34	7,59	7,66
CdO	128	28,57	28,50
2 SO^3	160	35,71	35,85
7 H^2O	126	28,12	27,99
$(NH^4)^2.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,6H^2O$	448	100,00	100,00

M. *Selensaures Kadmium-Ammoniumoxyd.* — a. $(NH^4)^2.O^2.SeO^2$, $Cd.O^2.SeO^2,2H^2O$. — Schießt aus einer Lösung der beiden Salze zu gleichen Atomen bei 70° an. Große, farblose, wasserklare, luftbeständige Säulen. Triklinisch. ∞'P (schwach entwickelt), ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ bilden eine Zone, welcher oben und unten 1/3P, als schiefe Endfläche aufsitzt; untergeordnet sind 'P, 1/3'P, 'P$\breve{3}$, 1/3,P. Spaltbar nach den beiden Pinakoiden. ∞P$\breve{\infty}$: ∞P$\bar{\infty}$ = *119°11'; ∞P$\breve{\infty}$: 1/3'P = *114°23'; 1/3,P : 1/3P, = *126°41'; ∞P$\bar{\infty}$: 1/3,P = *90°27'; ∞P$\bar{\infty}$; 'P$\breve{3}$ = 136°19'. Sehr leicht löslich. Spec. Gew. 3,376. Topsöe (*Selens. Salte*, Kopenh. 1870, 34).

b. $(NH^4)^2.O^2.SeO^2.Cd.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich grossen, farblosen, porzellanähnlichen Tafeln. Monoklinisch, von tafelartigem Habitus durch Vorwalten von 0P; ausserdem bilden ∞P∞, ∞P, ∞P2, ∞P3, ∞P∞ eine Zone, in welcher ∞P vorherrscht; P∞ zwischen 0P und ∞P∞ ist schwach entwickelt; ebenso die Hemipyramide P und das Orthodoma 2P∞, welches mit ∞P und P eine Zone bildet. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 70°44'; ∞P : ∞P2 = 160°32'; ∞P3 : ∞P∞ = 154°51'; P∞ : ∞P∞ = 115°40'; P∞ : 0P = *154°20'; ∞P : 0P = *103°3'; ∞P : P∞ = *117°1'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 21' ab. Luftbeständig bei niedriger Temperatur, aber schon bei 20° werden die Flächen matt, indem die Krystalle oberflächlich in (a) übergehen. Sehr leicht löslich. Spec. Gew. 2,307. Topsöe.

N. *Jodkadmium-Ammoniak.* — a. $2NH^3,CdJ^2$. — Die Lösung des Jodkadmiums in erwärmtem Ammoniak setzt beim Erkalten sehr kleine Krystalle ab, welche beim Erhitzen schmelzen, und unter Verlust des Ammoniaks Jodkadmium lassen. Sie werden durch Wasser zersetzt wie (b). Rammelsberg (*Pogg.* 48, 153).

			Rammelsberg.
2 NH^3	34	8,5	7,15
CdJ^2	366	91,5	91,37
Wasser			1,48
$2NH^3,CdJ^2$	400	100,0	100,00

b. $6NH^3,CdJ^2$. — Trocknes Jodkadmium absorbirt das Ammoniakgas nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei gelindem Erwärmen nimmt es 27,789 Proc. (6 At. = 27,73) Ammoniak unter Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem feinen weißen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt es wieder alles Ammoniak. Wasser scheidet aus dem Pulver Kadmiumoxydhydrat ab, welches etwas Jod zurückhält, und giebt eine Lösung, die noch etwas Kadmium hält und beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. Rammelsberg.

Die Lösung des jodsauren Kadmiumoxyds in wässrigem Ammoniak liefert bei freiwilligem Verdunsten neben Krystallen von jodsaurem Ammoniak auch Krystallrinden, die wahrscheinlich jods. Kadmiumoxyd mit Ammoniak halten. Rammelsberg.

O. *Bromkadmium-Ammoniak.* — a. $2NH^3,CdBr^2$. — Concentrirtes wässriges Bromkadmium, mit Ammoniak übersättigt, liefert beim Verdunsten kleine farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen und gegen Wasser wie (b) verhalten. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 241). Aus der Lösung des Bromkadmiums in warmem wässrigem Ammoniak setzt sich die Verbindung bei schnellem Abkühlen in Krystallkörnern, bei langsamem in regelmäßigen Oktaedern ab. Croft (*Phil. Mag. J.* 21, 356).

			Rammelsberg.	Croft.
2 NH^3	34	11,11	10,66	11,69
Cd	112	36,60	38,19	
Br^2	160	52,29		
$2NH^3,CdBr^2$	306	100,00		

b. $4NH^3,CdBr^2$. — Gepulvertes trocknes Bromkadmium schwillt im Ammoniakgase unter Aufnahme von 4 At. Ammoniak (4 bis 6 At., CROFT) zu einem voluminösen weißen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt sich alles Ammoniak; beim Auflösen in Wasser scheidet sich ein Theil des Oxyds ab. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
4 NH^3	68	20	22,26
$CdBr^2$	272	80	77,74
$4NH^3,CdBr^2$	340	100	100,00

P. *Bromsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — Die concentrirte Lösung des broms. Kadmiumoxyds, mit so viel Ammoniak gemischt, daß sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löst, liefert beim Verdunsten neben gebranntem Kalk Krystalle. Das Gemisch zersetzt sich sowohl beim Abdampfen in der Wärme, als bei der Verdünnung unter Absatz weißer Flocken von bromfreiem Kadmiumoxydhydrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 74).

			RAMMELSBERG.
3 NH^3	51	12,17	12,71
CdO	128	30,55	30,52
Br^2O^5	240	57,28	
$3NH^3,CdO,Br^2O^5$	419	100,00	

Q. *Chlorkadmium-Ammoniak.* — a. $2NH^3,CdCl^2$. — Löst man Chlorkadmium in erhitztem wässrigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten ein Krystallpulver aus. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 355). Dieses hält etwas Oxydhydrat. Besser läßt man dahe die klare, mit Ammoniak übersättigte Lösung von Chlorkadmium freiwillig verdunsten. Fast unlöslich in Wasser v. HAUER. Verliert beim Erhitzen 16,63 Proc., also alles Ammoniak, aber mit ein wenig Salmiak. CROFT.

			CROFT.	v. HAUER.
2 NH^3	34	15,67	16,63	16,15
Cd	112	51,61		51,64
2 Cl	71	32,72		32,21
$2NH^3,CdCl^2$	217	100,00		100,00

Nach SCHÜLER ist das durch freiwilliges Verdunsten gebildete Salz = b.

b. $6NH^3,CdCl^2$. — 1. 100 Th. gepulvertes trocknes Chlorkadmium verschlucken zuerst langsam, dann rasch unter Wärmeentwicklung und Anschwellen 53,56 Th. (gegen 6 At., Rechn. 55,73 Th.) Ammoniakgas. Die Verbindung verliert an der Luft Ammoniak, bis sie geruchlos geworden und in (a) übergegangen ist. CROFT. — 2. Durch Lösen von Chlorkadmium in überschüssigem Ammoniak und theilweise Sättigung mit verdünnter Salzsäure fällt die Verbindung als feines Krystallpulver nieder. — Schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur zu einer klaren Flüßigkeit, welche nach dem Erkalten zur blättrigen krystallischen Masse erstarrt. Zuletzt verflüchtigt sich Alles. Schwer löslich in kaltem Wasser. SCHÜLER (*Ann. Pharm.* 87, 34; *J. B.* 1853, 368).

			SCHÜLER.
6 NH^3	102	35,79	36,13
Cd	112	39,30	38,81
2 Cl	71	24,91	25,06
$6NH^3,CdCl^2$	285	100,00	100,00

R. *Chlorkadmiumammonium.* — a. $2NH^4Cl,2CdCl^2,H^2O$. — Die concentrirte Lösung von Chlorkadmium und Salmiak zu gleichen Atomen

liefert durch freiwilliges Verdunsten zuerst silberglänzende, CROFT, feine, dicht gruppirte Nadeln, die über Schwefelsäure getrocknet werden können. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 13, 449).

		Nadeln.		v. HAUER.
2	NH^4	36	7,33	
2	Cd	224	45,62	46,15
6	Cl	213	43,38	44,67
	H^2O	18	3,67	
	$2NH^4Cl,2CdCl^2,H^2O$	491	100,00	

b. $4NH^4Cl,CdCl^2$. — Die Nadeln von (a) verschwinden allmählich und werden durch grosse Rhomboeder ersetzt. CROFT. Sie verschwinden nicht, aber die Mutterlauge von (a) liefert durch weiteres Verdunsten durchsichtige, glänzende Rhomboeder, die in Wasser gelöst unverändert wieder anschiessen. v. HAUER.

		Rhomboeder.		v. HAUER.
4	NH^4	72	18,14	
	Cd	112	28,21	28,85
6	Cl	213	53,65	52,87
	$4NH^4Cl,CdCl^2$	397	100,00	

Kohlens. Kadmiumoxyd, das Oxyd und Oxydhydrat lösen sich reichlich in Salmiaklösung, indem Ammoniak entweicht. Beim Abdampfen des Filtrats erhält man krystallische Rinden, die einen sehr wechselnden Gehalt an Chlorkadmium und Salmiak zeigen. Kocht man lange mit Salmiak, so giebt das Filtrat beim Erkalten die Verbindung b. v. HAUER.

Kadmiumoxyd, Oxydhydrat, kohlens. und phosphors. Oxyd lösen sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- und bernsteinsaurem Ammon. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 32).

Kadmium und Kalium.

A. *Kadmiumoxyd-Kali.* — Kadmiumoxyd löst sich in geschmolzenem Kalihydrat. Versetzt man die flüssige Masse nach und nach mit kleinen Mengen kalter Kalilauge, was ganz gefahrlos geschieht, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, so bilden sich beim Erkalten Krystalle von Kalihydrat, welche die Kadmiumverbindung einschließen. Die Krystalle lösen sich zum größten Theil in Wasser und lassen Kadmiumoxyd-Kali als perlglänzende Krystallschuppen von der Farbe des Jodbleis. Sie halten Kadmiumoxyd, Kali und Wasser. In Wasser unlöslich, zersetzen sie sich allmählich in Berührung damit unter Abscheidung von Kadmiumoxydhydrat. MEUNIER (*Compt. rend.* 63, 330; *J. B.* 1866, 224).

B. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Kali.* — a. *Mit* $1^1/_2$ *At. Wasser.* Durch freiwilliges Verdunsten liefert die neutrale Salzlösung schöne, durchsichtige Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen, völlig luftbeständig. v. HAUER (*Pogg.* 133, 176; *J. B.* 1868, 246). Monoklinisch, langgestreckt nach der Hauptaxe. Combinationen von ∞P (= *92°39′) mit dem Klinodoma $P\grave{\infty}$, der Basis 0P, den beiden Hemipyramiden $^1/_2P$ und $^1/_3P$, sowie den beiden Orthodomen $-P\infty$ nd $P\infty$. — $0P : -P\infty = 127°26'$; $0P : P\infty = 76°31'$; $P\grave{\infty} : 0P =$ *116°57′; $P\grave{\infty} : \infty P = 134°21'$; $P\grave{\infty} : {}^1/_2P = 140°18'$; $P\grave{\infty} : -P\infty = 105°59'$; $P\grave{\infty} : P\infty = 96°29'$; $^1/_2P : {}^1/_2P = 103°16'$; $^1/_2P : {}^1/_3P = 166°19'$. KRENNER (*Pogg.* 133, 178).

				v. HAUER.
2	K^2O	188	22,98	22,87
2	CdO	256	31,29	
4	SO^3	320	39,12	39,11
3	H^2O	54	6,61	6,62
	$2(K^2.O^2.SO^2),2(Cd.O^2.SO^2),3H^2O$	818	100,00	

b. *Mit 2 At. Wasser.* — Die Lösung der beiden Salze zu gleichen Atomen, in der Hitze verdampft, liefert bei richtiger Concentration nach

dem Erkalten einige ziemlich große Krystalle. Triklinisch. Krystalle durch Vorwalten von 0P tafelförmig. $\infty'P$, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P'$, $\infty P\breve{\infty}$, 0P, $'P,\breve{\infty}$. — $0P : \infty'P = 100^{0}6'$; $0P : \infty P' = 94^{0}27'$; $\infty'P : \infty P'$ (über $\infty P\bar{\infty}$) $= 101^{0}10'$; $0P : 'P\breve{\infty} = 125^{0}33'$; $\infty P\breve{\infty} : 'P\breve{\infty} = 132^{0}49'$; $\infty P' : P,\breve{\infty} = 108^{0}31'$; $\infty'P : 'P\breve{\infty} = 122^{0}54'$. Krenner (*Pogg.* 133, 177). Verliert langsam in freier Luft etwas über 2 Proc. Wasser und geht hierbei in (a) über (Rechn. 2,15 Proc.). v. Hauer (*Pogg.* 133, 176.)

			v. Hauer.
K^2O	94	22,52	
CdO	128	30,60	30,86
2 SO^3	160	38,26	38,17
2 H^2O	36	8,60	8,30
$K^2.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,2H^2O$	418	100,00	

c. *Mit 6 At. Wasser.* — Wird schwierig rein erhalten, am besten durch Sättigung einer Lösung von saurem schwefels. Kali mit kohlens. Kadmiumoxyd, Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdunsten. Beim Erkalten einer heißen Lösung bildet das Salz sich nie. Zersetzt sich bei etwas veränderter Temperatur in der Mutterlauge. Verwittert sehr leicht. v. Hauer. Spec. Gew. 2,438. Schiff.

			v. Hauer.
K^2O	94	19,18	20,23
CdO	128	26,12	26,54
2 SO^3	160	32,66	33,73
6 H^2O	108	22,04	19,50
$K^2.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,6H^2O$	490	100,00	100,00

C. *Selensaures Kadmiumoxyd-Kali.* — Schießt mit demselben Wassergehalt an bei höherer oder niedriger Temperatur. Wasserhelle, luftbeständige, triklinische, tafelförmige Krystalle. Isomorph mit den von Marignac beschriebenen in höherer Temperatur krystallisirenden schwefels. Alkalidoppelsalzen des Eisenoxyduls und Manganoxyduls. Läßt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. v. Hauer. (*Wien. Akad. Ber.* 54, 209; *J. B.* 1866, 224).

			v. Hauer.
K^2O	94	18,33	18,40
CdO	128	24,96	25,23
2 SeO^3	254,8	49,69	49,08
2 H^2O	36	7,02	7,86
$K^2.O^2.SeO^2,Cd.O^2.SeO^2,2H^2O$	512,8	100,00	100,57

D. *Jodkadmiumkalium.* — Schießt aus einer Lösung der beiden Salze zu gleichen Atomen beim Verdunsten über Schwefelsäure in äußerst leicht löslichen, verzerrten Oktaedern an. Croft.

			Croft.
2 K	78	10,67	11,11
Cd	112	15,21	15,08
4 J	508	69,21	68,95
2 H^2O	36	4,91	5,15
$2KJ,CdJ^2,2H^2O$	734	100,00	100,29

E. *Bromkadmiumkalium.* — a. $2KBr,2CdBr^2,H^2O$. — Seidenglänzende Nadeln, mit der entsprechenden Chlorverbindung isomorph. v. Hauer. Luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. Sehr leicht in Wasser löslich. Croft. — b. $4KBr,CdBr^2$. — Krystallisirt bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge von (a). Stimmt in seinen Eigenschaften mit der entsprechenden Chlorverbindung und ist mit dieser isomorph. v. Hauer.

	a.		v. Hauer.		b.		v. Hauer.
2 K	78	9,75	9,40	4 K	156	20,86	18,56
2 Cd	224	28,00	28,35	Cd	112	14,98	16,41
6 Br	480	60,00	59,47	6 Br	480	64,16	65,03
H^2O	18	2,25	1,88				
$2KBr,2CdBr^2,H^2O$	800	100,00	99,10	$4KBr,CdBr^2$	748	100,00	100,00

F. *Chlorkadmiumkalium.* — a. Die Lösung der beiden Salze im richtigen Verhältniß liefert bei freiwilligem Verdunsten oder beim Abdampfen büschelförmig vereinigte, seidenglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich (doch nicht so leicht wie die Bromverbindung, Croft), verliert über Schwefelsäure theilweise, bei 100° völlig das Wasser. Luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei höherer Temperatur, verliert aber dabei einen Theil des Chlors. Läßt sich aus Wasser umkrystallisiren. v. Hauer.

b. Bei weiterem freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge von (a) bilden sich große, wohlausgebildete, wasserhelle Krystalle, dem salpeters. Natron ähnlich. Hexagonal und zwar rhomboedrisch. Die von Rammelsberg für Rhombendodekaeder angesehenen Krystalle sind nach Haidinger Combinationen von ∞P2 und R. — R : R = 113°48'. Zwillinge haben das erste Prisma, ∞R, zur Zusammensetzungsfläche. Optisch einaxig und zwar positiv. — Unmittelbar wird das Salz nur erhalten aus einer Lösung von 6 At. KCl auf 1 At. $CdCl^2$. — Luftbeständig. Verhält sich beim Erhitzen wie (a). Aus der wässrigen Lösung des Salzes schießt bei freiwilligem Verdunsten zuerst (a) an. v. Hauer.

	a.		v. Hauer.		b.		v. Hauer.
2 K	78	14,63	13,93	4 K	156	32,44	32,72
2 Cd	224	42,03	42,55	Cd	112	23,28	23,66
6 Cl	213	39,96	39,24	6 Cl	213	44,28	43,62
H^2O	18	3,38	4,58				
$2KCl,2CdCl^2,H^2O$	533	100,00	100,30	$4KCl,CdCl^2$	381	100,00	100,00

G. *Salpetrigsaures Kadmiumoxyd-Kali.* — a. Durch Eindampfen der gemischten Lösungen beider Salze in gelinder Wärme erhält man nach Hampe (*Ann. Pharm.* 125, 334; *J. B.* 1863, 160) zuerst schwach gelb gefärbte Würfel, welche sich umkrystallisiren lassen. Ihre wässrige Lösung wird durch Kochen fast gar nicht verändert. Luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Weingeist sehr schwer, in 90-procentigem nur wenig löslich.

			Hampe.
K^2O	94	16,30	16,42
2 CdO	256	44,27	44,26
3 N^2O^3	228	39,43	
$K.O.NO,Cd.O^2.(NO)^2$	578	100,00	

b. Die Mutterlauge von (a) giebt dieses Salz. Hampe. — Durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösungen von essigsaurem Kadmiumoxyd mit einem großen Ueberschuß von salpetrigs. Kali erhielt Lang (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860; *J. B.* 1862, 99) zuerst ein prismatisches Salz, schwach gelblich, dem Kalisalpeter ähnlich. — Schiefe, vierseitige, stark glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. Die Lösung wird nicht durch Kochen verändert und reagirt neutral.

			Lang.
K^2O	94	25,13	25,05
CdO	128	34,23	34,07
2 N^2O^3	152	40,64	41,17
$2(K.O.NO),Cd.O^2.(NO)^2$	374	100,00	100,29

c. Die Mutterlauge von (b) giebt bei weiterem Verdunsten rectanguläre Tafeln. Sie sind schwach gelb, von weniger Glanz wie b, ihre Lösung reagirt alkalisch. Durch Verdunsten der Lösung von c schießt zuerst abermals b an, später c. LANG.

			LANG.
2 K^2O	188	34,56	34,22
CdO	128	23,53	23,39
3 N^2O^3	228	41,91	42,40
4(K.O.NO),Cd.O^2.$(NO)^2$	544	100,00	100,01

Kadmium und Natrium.

A. *Kadmiumoxyd-Natron.* — Kadmiumoxyd löst sich in geschmolzenem Natronhydrat. MEUNIER (*Compt. rend.* 60, 547 u. 1232). — Kohlens. Natron löst vor dem Löthrohr nicht das Kadmiumoxyd. BERZELIUS.

B. Schmelzender *Borax* löst das Oxyd zu einem klaren, in der Hitze gelblichen, in der Kälte fast farblosen Glase, welches bei einiger Sättigung mit Oxyd durch schwaches, stoßweises Blasen milchweiß, bei stärkerer Sättigung durch bloßes Erkälten emailweiß wird, und welches auf der Kohle wegen Reduction und Verdampfung von Kadmium beständig kocht. BERZELIUS.

C. *Phosphorsalz* löst das Oxyd reichlich zu einem klaren Glase auf, welches, wenn es gesättigt ist, beim Abkühlen milchweiß wird. BERZELIUS.

D. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Natron.* — Die Krystallisation erfolgt schwierig und erst bei starker Concentration der Lösung, am besten in Gegenwart von etwas überschüssiger Schwefelsäure. Kleine warzenförmige Krystalle. v. HAUER.

			v. HAUER.
Na^2O	62	16,06	16,37
CdO	128	33,17	32,71
2 SO^3	160	41,45	41,57
2 H^2O	36	9,32	9,35
$Na^2.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,2H^2O$	386	100,00	100,00

E. *Jodkadmiumnatrium.* — Die Lösung beider Salze im richtigen Atomverhältniß, über Schwefelsäure verdunstet, liefert lange, anscheinend vierseitige, in feuchter Luft schnell zerfließende Prismen. CROFT.

			CROFT.
2 Na	46	5,95	6,98
Cd	112	14,43	14,74
4 J	508	65,65	65,14
6 H^2O	108	13,97	14,09
2NaJ,CdJ^2,$6H^2O$	774	100,00	100,95

F. *Bromkadmiumnatrium.* — Krystallisirt aus einer Lösung, die 2 At. Bromnatrium auf 1 At. Bromkadmium (!) hält, in kleinen glänzenden, sechsseitigen Platten. CROFT.

			CROFT.
2 Na	46	5,47	6,76
2 Cd	224	26,58	24,93
6 Br	480	57,21	56,13
5 H^2O	90	10,74	11,13
2NaBr,$2CdBr^2$,$5H^2O$	840	100,00	98,95

G. *Chlorkadmiumnatrium.* 2NaCl,$CdCl^2$,$3H^2O$. — Kleine, trübe, warzige Krystalle. CROFT. v. HAUER. Luftbeständig. Verliert bei 100° 12,30 Proc. Wasser (2 At. = 10,17), das dritte Atom erst bei 150 bis 160°. Beim

Glühen verhält es sich wie das Kaliumsalz. v. Hauer. In 1,4 Th. Wasser von 16°, auch etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. Croft.

Kadmium und Barium.

A. *Jodkadmiumbarium.* — Aus gleichen Atomen der beiden Salze. Zerfließliche Krystalle. Croft.

			Croft.
Ba	137	16,17	16,73
Cd	112	13,18	12,92
4 J	508	59,99	59,98
5 H^2O	90	10,66	10,37
$BaJ^2,CdJ^2,5H^2O$	847	100,00	100,00

B. *Bromkadmiumbarium.* — Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von beiden Salzen zu gleichen Atomen. Große, farblose, glänzende Krystalle, mit der entsprechenden Chlorverbindung isomorph. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 20, 40; *J. B.* 1856, 393).

			v. Hauer.
Ba	137	21,37	21,59
Cd	112	17,47	17,18
4 Br	320	49,93	50,43
4 H^2O	72	11,23	10,80
$BaBr^2,CdBr^2,4H^2O$	641	100,00	100,00

C. *Chlorkadmiumbarium.* — a. $BaCl^2,2CdCl^2,5H^2O$. — Schießt aus den gemischten Lösungen von 1 At. Chlorbarium und 3 At. Chlorkadmium an, in theils trüben, theils wasserhellen regulären Oktaedern und Tetraedern (häufig Zwillinge nach einer Oktaederfläche, Grailich), die hart, luftbeständig und ziemlich schwerlöslich sind. Aus 1 At. Chlorbarium auf 2 At. Chlorkadmium schießt zuerst (b) an, dann (a). Daher läßt das Salz (a) sich auch nicht ganz unzersetzt umkrystallisiren, indem man zuerst Krystalle von (b) erhält. Wird in heißem Wasser sogleich undurchsichtig. Verliert bei 100° sehr langsam 6,59 (2 At. = 5,42) Proc. Wasser, zwischen 145 und 150° weitere 5,54 Proc., also nochmals 2 At., nahe bei 160° endlich das letzte Wasseratom. Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz zu einer klaren Flüssigkeit, entwickelt Dämpfe von Chlorkadmium, und erstarrt dann nicht krystallisch, ist auch nicht mehr völlig in Wasser löslich. Plötzlich einer hohen Temperatur ausgesetzt, decrepitiren die Krystalle stark. v. Hauer.

			v. Hauer.
Ba	137	20,65	20,77
2 Cd	224	33,76	34,08
6 Cl	213	32,03	32,17
5 H^2O	90	13,56	12,98
$BaCl^2,2CdCl^2,5H^2O$	664	100,00	100,00

b. $BaCl^2,CdCl^2,4H^2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten oder durch Abdampfen der wässrigen Lösung beider Salze zu gleichen Atomen bilden sich große, wohl ausgebildete Krystalle, gewöhnlich nicht durchscheinend, aber mit glänzenden Flächen. Monoklinisch; Combinationen von ∞P, ∞P∞, ∞P̀∞, P, −P, 2P̀∞. — ∞P : ∞P∞ = 140°50′; ∞P : 0P = 101°0′; 0P : P = 137°40′. Rammelsberg. Hält die Lösung 2 At. Chlorbarium auf 1 At. Chlorkadmium, so schießt zuerst Chlorbarium an. Vergl. auch (a). Das Salz ist luftbeständig, leicht löslich und läßt sich unverändert umkrystallisiren. Bei 100° verliert es

8,82 (2 At. = 7,78) Proc. Wasser, die übrigen 2 Wasseratome erst bei 160°. Beim Glühen schmilzt es nach Verlust des Wassers zu einer klaren Flüssigkeit, die nicht krystallisch erstarrt und nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. v. HAUER.

			v. HAUER.
Ba	137	29,64	29.62
Cd	112	24,21	24,17
4 Cl	142	30,59	30,56
4 H^2O	72	15,56	15,65
$BaCl^2,CdCl^2,4H^2O$	463	100,00	100,00

Kadmium und Strontium.

A. *Jodkadmiumstrontium.* — Wie die Bariumverbindung. Große, klare Krystalle, die in sehr trockner Luft verwittern, in mäßig trockner feucht werden. Sie verlieren beim Erhitzen Jod und ziehen Kohlensäure an. CROFT.

			CROFT.
Sr	87,6	10,28	11,11
Cd	112	13,11	11,68
4 J	508	59,67	57,80
8 H^2O	144	16,94	17,81
$SrJ^2,CdJ^2,8H^2O$	851,6	100,00	98,40

B. *Chlorkadmiumstrontium.* — Aus der Lösung der beiden Salze zu gleichen Atomen oder von 1 At. Chlorstrontium mit 2 At. Chlorkadmium schießen wasserhelle, sehr lange, mitunter gestreifte, sehr glänzende zugespitzte Säulen an. Monoklinisch. Die nach der Orthodiagonale stark ausgedehnten Krystalle zeigen vorherrschend ∞P∞, 0P und das hintere Hemiorthodoma P∞, welche rechts und links durch das nur schwach entwickelte Prisma ∞P begrenzt werden. Ab und an eine Fläche vom Klinodoma P∞. Spaltbar parallel 0P, höchst vollkommen, weniger ausgezeichnet parallel P∞. — ∞P∞ : 0P = 104°25′; 0P : P∞ = 131°50′; ∞P∞ : P∞ = 56°45′. Andere Winkel ließen sich wegen Zerfließlichkeit des Salzes nicht messen. GRAILICH. Sie verwittern über Schwefelsäure und Chlorcalcium, verlieren bei 100° 5,05 Proc. Wasser (2 At. = 5,53), bei 125 bis 130° weitere 2,68 Proc. (1 At. = 2,77), bei fortgesetztem Erhitzen auf 170° weitere 6,43 Proc., also etwas mehr als 2 At. Die beiden letzten Atome Wasser gehen erst über 180° fort. In noch stärkerer Hitze schmilzt das Salz zu einer klaren Flüssigkeit, entwickelt Dämpfe von Chlorkadmium und erstarrt zu einer perlmutterglänzenden Masse, die sich nicht mehr völlig in Wasser löst. Das nur bis zum Verluste seines Wassers erhitzte Salz behält seine Krystallform bei, zeigt glänzende Flächen und ist ohne Rückstand in Wasser löslich. v. HAUER.

			v. HAUER.
Sr	87,6	13,45	13,67
2 Cd	224	34,43	34,32
6 Cl	213	32,74	32,16
7 H^2O	126	19,38	19,73
$SrCl^2,2CdCl^2,7H^2O$	650,6	100,00	99,88

Kadmium und Calcium.

A. *Unterphosphorigsaurer Kadmiumoxydkalk?* — Durch Kochen von überschüssigem oxals. Kadmiumoxyd mit unterphosphorigs. Kalk und Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhält man eine Krystallmasse, welche beim Erhitzen in der Retorte leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und sich dadurch vom reinen unterphosphorigs. Kadmiumoxyd unterscheidet. Sie hält unterphosphorigs. Kalk 3,74, unterphosphorigs. Kadmiumoxyd 68,80, Wasser 27,46 Proc. H. Rose (*Pogg.* 12, 294).

B. *Chlorkadmiumcalcium.* — a. $CaCl^2,2CdCl^2,7H^2O$. — Man dampft die Lösung von 3 At. Chlorcalcium und 4 At. Chlorkadmium zur Krystallisation ein. Beim Erkalten gesteht die Masse zum Krystallbrei von feinen Nadeln. Durch Verdunsten der ziemlich eingeengten Lösung über Chlorcalcium oder im Vacuum erhält man schöne, wohl ausgebildete Krystalle. Monoklinisch. Das Orthopinakoid $\infty P\infty$, die Prismen $\infty P^5/_2$, ∞P, $\infty P\frac{4}{3}$ und das Klinopinakoid $\infty P\grave{\infty}$ bilden eine Zone, welche oben und unten durch —P begrenzt ist. — $\infty P : \infty P$ (an der Orthodiagonale) = *123°48'; $\infty P : \infty P^5/_2$ = 143°10'; $\infty P : \infty P\frac{4}{3}$ = 111°50'; —P : $\infty P\infty$ = *134°0'; —P[: —P = 92°0'; ∞P : —P (vorn) = *119°57'. Zwillinge haben das Orthopinakoid gemein. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach ∞P und dem Klinopinakoid. Grailich. — Ziemlich zerfließlich und sehr leicht löslich. Bei langem Verweilen über Chlorcalcium werden die Flächen matt, nicht über Aetzkalk. Bei 100° verliert das Salz wenig Wasser, erst nahe der Glühhitze wird es völlig entwässert unter vollkommener Beibehaltung der Krystallform. In stärkerer Hitze schmilzt es unter Entwicklung von Chlorkadmiumdämpfen, erstarrt zu einer grauen amorphen Masse und ist jetzt in Wasser nur wenig löslich. Das entwässerte Salz löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung, das gewässerte unter Wärmeabsorption. v. Hauer.

			v. Hauer.
Ca	40	6,64	6,90
2 Cd	224	37,15	36,52
6 Cl	213	35,32	35,52
7 H^2O	126	20,89	21,08
$CaCl^2,2CdCl^2,7H^2O$	603	100,00	100,02

b. $2CaCl^2,CdCl^2,12H^2O$.— Krystallisirt beim Erkalten einer in der Hitze eingeengten Lösung von Chlorkadmium mit überschüssigem Chlorcalcium. Selbst bei 3 At. Chlorcalcium auf 1 At. Chlorkadmium scheiden sich zuerst feine Nadeln von (a) aus. Große, vielflächige Krystalle. Sehr zerfließlich. Verwittert erst nach längerer Zeit im Vacuum über Schwefelsäure. Läßt sich in einer lufthaltenden Glocke über Chlorcalcium trocknen. Schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser; verliert bei 100° 17,95 Proc. Wasser (6 At. = 17,39), bei 125 bis 130° weitere 12,31 Proc. (4 At. = 11,60), die letzten 2 At. erst bei 150 bis 155°. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es abermals unter theilweiser Zersetzung. v. Hauer.

			v. Hauer.
2 Ca	80	12,89	13,33
Cd	112	18,05	17,81
6 Cl	213	34,25	33,78
12 H^2O	216	34,81	35,08
$2CaCl^2,CdCl^2,12H^2O$	621	100,00	100,00

Kadmium und Magnesium.

A. *Schwefels. Kadmiumoxyd-Magnesia.* $Mg.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,14H^2O$. — Das sehr leicht verwitternde Salz krystallisirt durch Verdunsten von halb mit kohlens. Magnesia, halb mit kohlens. Kadmiumoxyd gesättigter Schwefelsäure in verschoben vierseitigen Säulen. Spec. Gew. 1,983. — Beim Erhitzen verliert es 43,1 Proc. Wasser (Rechn. 43,45). Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz ist $Mg.O^2.SO^2,Cd.O^2.SO^2,6H^2O$ (gef. 5,5 Proc. Mg, 26,1 Cd, 14,5 S, 25,1 H^2O; Rechn. 5,48, 25,70, 14,68, 24,77). SCHIFF (*Ann. Pharm.* 104, 325 u. 107, 64; *J. B.* 1857, 219).

B. *Chlorkadmiummagnesium.* — a. Durch Verdunsten der ziemlich concentrirten Lösung beider Salze zu gleichen Atomen oder auch von 2 At. Chlorkadmium und 1 At. Chlormagnesium. — Große, wasserhelle rhombische Krystalle von säulenförmigem Habitus. ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{2}$, ∞P, ∞P$\breve{\infty}$ bilden eine Zone, in welcher ∞P$\breve{\infty}$ am stärksten ausgebildet ist; an den Enden der Hauptaxe das Oktaeder P, welches meistens so verzerrt ist, daß zwei an einer brachydiagonalen Polkante liegende Flächen vorherrschen, und dadurch sich ein monokliner Habitus erzeugt. — ∞P : ∞P = *84°48′; P = 147°50′, 144°40′ (Polkanten), ∞P : P = 114°16′; ∞P : ∞P$\breve{2}$ = 162°9′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 50′ ab. GRAILICH (*Krystall. opt. Unters.* 91; *J. B.* 1858, 183). In trockner Luft beständig, in feuchter zerfließlich. Sie lassen sich im Vacuum trocknen, verlieren über Schwefelsäure oder Chlorcalcium viel Wasser, bei 100° 16,01 Proc. (6 At. = 15,95), bei etwas stärkerer Hitze schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und verlieren mit diesem etwas Salzsäure. Der Rückstand ist wenig in Wasser löslich. Das Salz läßt sich unzersetzt umkrystallisiren und löst sich unter bedeutender Temperaturerniedrigung in Wasser, viel leichter in der Wärme, als in der Kälte. v. HAUER.

			v. HAUER.
Mg	24	3,54	3,62
2 Cd	224	33,11	33,22
6 Cl	213	31,42	30,93
12 H^2O	216	31,93	32,50
$MgCl^2,2CdCl^2,12H^2O$	677	100,00	100,27

b. Die stark eingedampfte Lösung von 2 At. Chlormagnesium auf 1 At. Chlorkadmium setzt beim Erkalten große, sehr zerfließliche Krystalltafeln ab. Im Vacuum verlieren sie kein Wasser, bei 100° nur 1 Proc. Bei stärkerem Erhitzen verhalten sie sich wie gewässertes Chlormagnesium. Freie Salzsäure scheint für die Krystallisation sowohl von (a) wie von (b) etwas hinderlich zu sein. v. HAUER.

			v. HAUER.
2 Mg	48	8,15	8,26
Cd	112	19,03	19,34
6 Cl	213	36,11	35,42
12 H^2O	216	36,71	36,98
$2MgCl^2,CdCl^2,12H^2O$	589	100,00	100,00

Kadmium und Zirkonium.

Fluorzirkoniumkadmium. — a. $2CdF^2,ZrF^4,6H^2O$. Monokline Krystalle, isomorph mit der entsprechenden Manganverbindung. Combinationen von ∞P∞, ∞P, 0P, P, 2P. — ∞P : ∞P = 79°31′; P : P = 100°30′; 2P : 2P =

75°24′; 0P : ∞P = 108°29′; 0P : ∞P∞ = 119°43′. Läßt sich umkrystallisiren. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 257; *J. B.* 1860, 139). — b. $CdF^2,2ZrF^4,6H^2O$. Bei Ueberschuß von Fluorzirkon. Fächerförmig gruppirte Lamellen. MARIGNAC. Das normale Salz, $CdF^2,ZrF^4,6H^2O$, darzustellen gelang MARIGNAC nicht.

	a.		MARIGNAC.		b.		MARIGNAC.
2 Cd	224	39,02	38,87	Cd	112	18,98	18,01
Zr	90	15,68	16,15	2 Zr	180	30,51	31,48
8 F	152	26,48	26,87	10 F	190	32,20	
6 H^2O	108	18,82		6 H^2O	108	18,31	
$2CdF^2,ZrF^4,6H^2O$	574	100,00		$CdF^2,2ZrF^4,6H^2O$	590	100,00	

Kadmium und Silicium.

Fluorsiliciumkadmium. — Lange, wasserhelle, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen, in warmer Luft zu einer undurchsichtigen, leicht zerfallenden Masse verwitternd. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 199).

Kadmium und Wolfram.

A. *Wolframsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von 4 Th. wolframs. Natron, 11 Chlorkadmium und 16 Kochsalz. Farblose, wenig gut ausgebildete, zerfressene Krystalle. GEUTHER u. FORSBERG (*Ann. Pharm.* 120, 268; *J. B.* 1861, 223). In derselben Weise erhielt es ZETTNOW (*Pogg.* 130, 240; *J. B.* 1867, 219) als seidenglänzendes, canariengelbes Pulver von mikroskopischen, rhombischen Oktaedern, zuweilen auch in größeren rothen Krystallen von der Form des Zinksalzes. — 2. Durch Glühen von b. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 341).

			ANTHON.	ZETTNOW.
CdO	128	35,56	35,87	35,47
WO^3	232	64,44	63,13	
$Cd.O^2.WO^2$	360	100,00	100,00	

b. *Gewässertes.* — Einfach-wolframsaures Kali oder Natron fällt aus Kadmiumsalzen ein weißes Pulver, welches sich beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers röthlich oder gelblich, dann beim Glühen blauschwarz färbt, und dabei stark zusammenbackt. Es löst sich in Phosphorsäure, Oxalsäure und Ammoniak, nicht in Wasser. ANTHON.

			ANTHON.
CdO	128	32,32	33
WO^3	232	58,59	39
2 H^2O	36	9,09	8
$Cd.O^2.WO^2,2H^2O$	396	100,00	100

c. *Zweifach.* — Durch Fällung mit zweifach-wolframs. Alkali. Der weiße pulvrige Niederschlag ist wasserfrei; er wird beim Glühen grau und backt zusammen; er löst sich in Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Wasser. ANTHON.

B. *Metawolframsaures Kadmiumoxyd.* — $CdO,4WO^3,10H^2O$. — Aus Zinkvitriol und metawolframs. Baryt. Luftbeständige, stark glänzende Quadratoktaeder mit der geraden Endfläche. Verliert beim Glühen 14,50 Proc. Wasser (Rechn. 14,56 Proc.) SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 273; *J. B.* 1861, 213).

C. *Dreifach-Schwefelwolframkadmium.* — $Cd.S^2.WS^2$. — Aus Kadmiumsalzen fällt 3-fach-Schwefelwolframkalium sogleich ein citrongelbes Pulver. BERZELIUS.

D. *Wolframsaures Kadmium-Ammoniumoxyd.* — Durch Fällung von schwefels. Kadmiumoxyd mit dem in Nadeln krystallisirenden wolframs.

Ammoniak ($3(NH^4)^2O,7WO^3,6H^2O$). — Voluminöser Niederschlag, der beim Erhitzen grau, dann orangegelb und beim Erkalten lichtgelb wird. LOTZ (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 342).

			LOTZ.
3 $(NH^4)^2O$	156	1,50	1,54
12 CdO	1536	14,71	14,62
35 WO^3	8120	77,76	78,05
35 H^2O	630	6,03	
$3(NH^4)^2O,12CdO,35WO^3,35H^2O$	10442	100,00	

Beim Glühen verliert das Salz 7,33 Proc. Wasser und Ammoniak (Rechn. 7,53). Bei 100° entweichen 1,65 Proc. Wasser (12 At. = 1,72). LOTZ.

Kadmium und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Kadmiumoxyd.* — Molybdänsaures Ammon giebt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen grauweißen Niederschlag, welcher durch gelindes Glühen bräunlich wird. BRANDES. — Durch Zusammenschmelzen von 2 Th. molybdäns. Natron, 7 Th. Chlorkadmium und 6 Th. Kochsalz. Gelbe, glänzende Blättchen ohne erkennbare Form. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 49; *J. B.* 1863, 217).

			SCHULTZE.
CdO	128	47,06	46,88
MoO^3	144	52,94	
$Cd.O^2.MoO^2$	272	100,00	

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänkadmium.* — Durch Fällen eines Kadmiumoxydsalzes mit 3-fach-Schwefelmolybdänkalium. Dunkelbrauner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänkadmium.* — Durch Fällen mit 4-fach-Schwefelmolybdänkalium. Rother Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 286).

D. *Fluoroxymolybdän-Fluorkadmium.* — $CdFl^2,MoFl^2O^2,6H^2O$. Darstellung und Eigenschaften wie beim Zinksalze. Zum Verwittern geneigt. DELAFONTAINE (*N. Arch. ph. nat.* 30, 232; *J. B.* 1867, 236).

Kadmium und Vanadin.

Vanadinsaures Kadmiumoxyd. — a. *Einfach.* — Beim Mischen concentrirter Lösungen eines einfach-vanadins. Alkalis und eines Kadmiumsalzes fällt ein Theil sogleich mit gelber Farbe nieder, allmählich weiß werdend; der größere Theil des Salzes setzt sich erst später als weiße Krystallrinde ab. — b. *Zweifach.* — In Wasser löslich. BERZELIUS.

Kadmium und Chrom.

A. *Chromsaures Kadmiumoxyd.* — a. $5CdO,2CrO^3,8H^2O$. Man fällt ein Kadmiumsalz mit neutralem chroms. Kali und kocht den Niederschlag mit öfters erneuertem Wasser, bis er die Farbe nicht mehr verändert. — Schwer, krystallisch, hoch orangegelb, in Wasser sehr wenig mit goldgelber Farbe löslich. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431).

			MALAGUTI u. SARZEAU.
5 CdO	640	65,01	64,49
2 CrO^3	200,4	20,36	21,52
8 H^2O	144	14,63	14,69
$5CdO,2CrO^3,8H^2O$	984,4	100,00	100,70

b. $2CdO,CrO^3,H^2O$. — Fällt beim Vermischen kochender Lösungen von schwefels. Kadmiumoxyd und neutralem chroms. Kali nieder, aber nur bei großem Ueberschuß an chroms. Salz schwefelsäurefrei. Verliert das Wasser bei etwa 260°. FREESE (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 478). Auch MALAGUTI u. SARZEAU's Salz gehört nach FREESE hierher (Rechn. 68,41 CdO, 26,78 CrO^3, 4,81 H^2O).

c. *Saures.* — Chromsäure, mit Kadmiumoxyd gesättigt, bildet eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die 2 At. CdO auf 3 At. CrO^3 hält. MALAGUTI u. SARZEAU.

B. *Chromsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — a. Die Verbindung A, a wird von Ammoniak langsam angegriffen. Auf die bei dem entsprechenden Zinksalz (III, 56) angegebene Weise bilden sich kleine, durchsichtige, lebhaft gelbe, sechsseitige zugespitzte Pyramiden. Sie effloresciren an der Luft, entwickeln Ammoniak und lassen basisch-chroms. Kadmiumoxyd; auch mit Wasser bilden sie basisch-chroms. Kadmiumoxyd und eine lösliche Verbindung. In einer Glasröhre erhitzt, geben sie ruhig Ammoniak und Wasser ab. MALAGUTI u. SARZEAU.

			MALAGUTI u. SARZEAU.
4 NH^3	68	19,42	20,26
CdO	128	36,55	35,89
CrO^3	100,2	28,61	29,11
3 H^2O	54	15,42	
$4NH^3,CdO,CrO^3,3H^2O$	350,2	100,00	

b. Die saure Lösung A, b in Alkohol gegossen, giebt einen krystallischen Niederschlag von $5NH^3,2CdO,3CrO^3,8H^2O$. MALAGUTI u. SARZEAU.

Kadmium und Mangan.

Uebermangans. Kali fällt nicht Chlorkadmium. FROMHERZ.

A. *Chlorkadmiummangan.* — Die fast bis zur Syrupsdicke eingedampfte Lösung von 1 At. Chlormangan und 2 At. Chlorkadmium setzt bei weiterem freiwilligem Verdunsten blaß rosenrothe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast weiße Säulen ab. An feuchter Luft zerfließlich, verwittern sie oberflächlich an sehr trockner Luft. In heißes Wasser geworfen werden sie undurchsichtig. Bei 100° verlieren sie 24,79 Proc. Wasser (10 At. = 25,42 Proc.). Die beiden letzten Wasseratome gehen erst etwas über 160° fort. Schmilzt erst nach dem Verlust des Krystallwassers bei beginnender Glühhitze und wird hierbei, falls die Luft Zutritt hat, braun; gleichzeitig verflüchtigen sich Chlormangan und -Kadmium. Erstarrt zu einer krystallischen Masse. Aus 2 At. Chlormangan und 1 At. Chlorkadmium krystallisirt zuerst Chlormangan, dann obiges Salz. v. HAUER.

			v. HAUER.
Mn	55	7,80	7,55
2 Cd	224	21,65	32,20
6 Cl	213	30,02	29,88
12 H^2O	216	30,53	30,37
$MnCl^2,2CdCl^2,12H^2O$	708	100,00	100,00

Kadmium und Arsen.

A. *Arsensaures Kadmiumoxyd.* — a. *Gesättigtes.* — Durch Fällung von schwefels. Kadmiumoxyd mit gesättigt-arsens. Natron. Gallertartiger Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, beim Glühen 4,19 Proc. Wasser ($1^1/_2$ At.; Rechn. = 4,21) verliert. SALKOWSKI (*J. pr. Chem.* 104, 129; *J. B.* 1868, 231).

	Geglüht.		Salkowski.
3 CdO	384	62,55	63,64
As^2O^5	230	37,45	34,80
$Cd^3.O^6.(AsO)^2$	614	100,00	98,44

b. Der aus schwefels. Kadmiumoxyd durch $^2/_3$-gesättigtes arsens. Natron gefällte, gallertartige, rasch dicht werdende Niederschlag verliert bei 120° noch kein Wasser. Salkowski.

	Bei 100°.		Salkowski.
5 CdO	640	53,79	53,23
2 As^2O^5	460	38,65	38,77
5 H^2O	90	7,56	7,88
$5CdO,2As^2O^5,5H^2O$	1190	100,00	99,88

	Geglüht.		Salkowski.
5 CdO	640	58,18	57,85
2 As^2O^5	460	41,82	41,08
$5CdO,2As^2O^5$	1100	100,00	98,93

B. *Dreifach-Schwefelarsenkadmium.* — Man fällt ein Kadmiumsalz durch die gesättigte Lösung des Dreifach-Schwefelarsens in Schwefelammonium. — Der blaßgelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe Niederschlag wird in der Hitze halbflüssig, und verwandelt sich, durch Verlust von Operment, in eine aufgeblähte, metallischgraue Verbindung von Schwefelkadmium mit wenig Operment, die ein dunkelgelbes Pulver giebt. Berzelius (*Pogg.* 7, 146).

C. *Fünffach-Schwefelarsenkadmium.* — Wässriges Fünffach-Schwefelarsennatrium fällt die Kadmiumsalze hellgelb. Berzelius (*Pogg.* 7, 88).

Kadmium und Antimon.

Fünffach-Schwefelantimonkadmium. — Die Lösung des Schlippe'schen Salzes giebt mit einem Kadmiumsalze, wenn ersteres vorwaltet, einen hellpomeranzengelben, wenn letzteres, einen dunkleren, bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit rothbraun werdenden Niederschlag. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 236).

Kadmium und Tellur.

A. *Tellurkadmium* erhielt Oppenheim (*J. pr. Chem.* 71, 266; *J. B.* 1857, 214) durch mäßiges Erhitzen von B oder C im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver, das stärker erhitzt etwas Tellur abgiebt und zu einer porösen, grauen metallischen Masse wird.

B. *Tellurigsaures Kadmiumoxyd.* — Durch Fällung von salpeters. Kadmiumoxyd mit neutralem tellurigs. Natron. — Gallertartiger, weißer Niederschlag, der zur bröckligen Masse mit wachsähnlichem Bruch austrocknet. — In Salpetersäure farblos, in Salzsäure mit gelber Farbe löslich. Aus diesen Lösungen fällen Kali und Ammon Kadmiumoxydhydrat, Schwefelwasserstoff und (in der Kälte) Schwefelammonium Zweifach-Schwefeltellur-Kadmium. Oppenheim.

C. *Tellursaures Kadmiumoxyd.* — Aus salpeters. Kadmiumoxyd und tellurs. Natron. — Amorphes weißes Pulver, das sich in Salzsäure farblos löst und gegen Fällungsmittel wie A verhält. Oppenheim.

D. *Zweifach-Schwefeltellur-Kadmium.* — Durch Fällen eines Kadmiumsalzes mit Zweifach-Schwefeltellurkalium. Berzelius.

Kadmium und Wismuth.

Nach Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 114) haben die Legirungen von Wismuth und Kadmium das folgende spec. Gew., wobei Cd = 112, Bi = 208. — Nur $BiCd^3$ und $BiCd^2$ zeigen beim Abkühlen der geschmolzenen Masse eine sehr geringe Zusammenziehung.

$BiCd^3$	9,079 bei 13°,1	BiCd	9,388 bei 15°,0	Bi^8Cd	9,737 bei 14°,7
$BiCd^2$	9,195 bei 15°,5	Bi^2Cd	9,554 bei 13°,4	$Bi^{12}Cd$	9,766 bei 15°,4
		Bi^4Cd	9,669 bei 14°,8		

Ein Doppelsalz von *Jodwismuth* und *Jodkadmium* ließ sich nicht darstellen.
LINAU.

Fernere Verbindungen des Kadmiums.

Mit den meisten folgenden Metallen.

VIER UND DREISSIGSTES KAPITEL.

INDIUM.

REICH u. RICHTER. *J. pr. Chem.* 89, 441 u. 90, 175; *J. B.* 1863, 236. — *J. pr. Chem.* 92, 480; *J. B.* 1864, 240.
RICHTER. *Compt. rend.* 64, 827; *Chem. Centr.* 1868, 95.
CL. WINKLER. *J. pr. Chem.* 94, 1 u. 95, 414; *J. B.* 1865, 231 u. 234. — *J. pr. Chem.* 98, 344; *J. B.* 1866, 223. — *J. pr. Chem.* 102, 273; *J. B.* 1867, 260.
BÖTTGER. *J. pr. Chem.* 98, 26; *J. B.* 1866, 222.
R. E. MEYER. *Das Indium*, Leipzig 1868; *J. B.* 1868, 241.

Geschichte. Im Sommer 1863 von REICH u. RICHTER durch Spectralanalyse von Freiberger blendehaltigen Erzen entdeckt.

Vorkommen. Sehr spärlich. Im Freiberger Zink zu etwa 0,1 Proc. REICH u. RICHTER, zu 0,0448 Proc. WINKLER, später, nachdem eine andere Zinkgewinnungsmethode befolgt worden ist, nur zu 0,0142 Proc. MEYER. Im Zinkgrau von den Muldenhütten bei Freiberg zu 0,0131 Proc. WINKLER. In der Zinkblende von Freiberg (Grube „Himmelfahrt") zu weniger als 0,1 Proc., REICH u. RICHTER; zu 0,025 bis 0,04, RICHTER; in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald in Böhmen, KACHLER (*Wien. akad. Anz.* 1865, 192); im Christophit von Breitenbrunn in Sachsen zu 0,0062 Proc. WINKLER. In einem zinkischen Ofenrauch von der Juliushütte bei Goslar zu etwa 0,1 Proc. BÖTTGER. In Zinnwalder Wolfram und, zu 0,0228 Proc., in einem Wolfram unbekannten Ursprungs. HOPPE-SEYLER (*Ann. Pharm.* 140, 247; *J. B.* 1866, 222). In einigen Erzen und Hüttenproducten des Unterharzes. STRENG (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1865, Nr. 23).

Darstellung. Durch Reduction des Oxyds mit Wasserstoff, Leuchtgas oder Natrium. — 1. Man erhitzt das Oxyd zum gelinden Glühen in einem Porzellantiegel mit Gaszuführungsrohr im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome, und läßt anfangs das Gas so langsam zutreten, daß es nicht zwischen Tiegel und Deckel herausbrennt. Die im Wasserstrome abgekühlten kleinen, silberglänzenden Metallkügelchen werden mit geschmolzenem Cyankalium übergossen, zum starken Glühen erhitzt und durch öfteres Schwenken des Tiegels zu einem Regulus vereinigt. REICH u. RICHTER. WINKLER. Nur für verhältnißmäßig kleine Mengen empfehlenswerth. WINKLER. — 2. Man schichtet das feingeriebene Oxyd mit ungefähr dem gleichen Gewichte von dünnen Natriumscheiben, drückt das Gemenge fest in einen großen Porzellantiegel und bedeckt es mit einer starken Schicht von wasserfreiem Chlornatrium. Der Porzellantiegel wird in einen Thontiegel mit Deckel gesetzt, und an-

fangs schwach, dann, wenn das knatternde Geräusch vorüber, bis zur mäßigen Rothgluth erhitzt. Der spröde Indium-Natrium-Regulus wird zerschlagen und in kaltes Wasser geworfen, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, wiederholt mit frischem Wasser, denn mit Weingeist und Aether gewaschen, in einem Porzellantiegel erhitzt und mit geschmolzenem Cyankalium übergossen. Der so gewonnene spröde, wie Arsennickel gefärbte Regulus hält noch Natrium, zu dessen Entfernung man ihn in Stücke von höchstens 1 bis 2 Gr. zerschlägt, diese Stücke anwärmt und in kohlens. Natron fallen läßt, welches man in einem Porcellantiegel in 1 bis 2 Mm. hoher Schicht schmelzend erhält. Es treten Natriumflammen und bald Schuppen von Indiumoxyd auf, welche den Regulus mit einer Haut überziehen und unter denen sich das natriumfrei gewordene dehnbare und walzbare Metall befindet. WINKLER. — Zur Reduction des Oxyds mit Kohle bedarf es einer so hohen Temperatur, daß Verlust durch Verdampfung eintritt. Beim Erhitzen von Chlorindium mit Natrium unter einer Kochsalzdecke trat noch weit unter Glühhitze heftige Explosion ein. WINKLER.

Eigenschaften. Silberweiß, schön glänzend, REICH u. RICHTER, von der Farbe des Platins. WINKLER. Nicht krystallisch (saugt man es im geschmolzenen Zustande in eine dünnwandige Glasröhre, so zersprengt es diese beim Erkalten nicht, sondern erstarrt ruhig und ohne merkliche Volumveränderung), sehr ductil, viel weicher als Blei, läßt sich mit dem Messer schneiden und schon durch höchst geringen Druck zum feinsten Blech auswalzen; läßt sich schon mit einem feinen Tuch poliren. WINKLER. — Es ist sehr luftbeständig und behält seinen Metallglanz selbst in kochendem Wasser. REICH u. RICHTER. — Schmilzt bei 176°, ist aber doch schwerer flüchtig als Zink und Kadmium und läßt sich nicht in Glasgefäßen im Wasserstoffstrom destilliren. Selbst bei der Temperatur, in welcher die Röhre zusammenschmolz, zeigte sich kein Merkmal von Verdampfung und die Flamme des austretenden Wasserstoffs färbte sich nicht. WINKLER. SCHRÖTTER (*Wien. akad. Anz.* 1867, 82) erhielt es beim Erhitzen im Wasserstoffstrom theilweis in lebhaft metallglänzenden Kügelchen sublimirt. — Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, treibt mit metallisch glänzender Oberfläche, färbt die Flamme blau und giebt einen in der Wärme dunkel-, in der Kälte hellgelben Beschlag, der sich mit dem Löthrohr schwierig forttreiben läßt. REICH u. RICHTER. Vergl. Indiumoxyd. Spec. Gew. des geschmolzenen Indiums 7,11 bis 7,147 REICH u. RICHTER, 7,421 bei 16°,8, WINKLER; des gehämmerten 7,422 WINKLER; des gewalzten 7,277 bei 20°,4, REICH u. RICHTER, 7,362 bei 15°, später 7,420, WINKLER. — Unter den verwandten Metallen Zink, Kadmium und Indium ist letzteres das elektronegativste. SCHRÖTTER (*J. pr. Chem.* 95, 442). WINKLER.

Atomgewicht, falls Indiumoxyd = InO und Indium zweiwerthig = 75,626, WINKLER, falls das Oxyd = In^2O^3 und In^2 sechswerthig = $^3/_2$ · 75,626 = 113,44. Die letztere Formel ist vorzuziehen, da sie durch das ganze Verhalten der Indiumverbindungen gefordert und durch die spec. Wärme des Indiums (= 0,05695) begründet wird. BUNSEN (*Pogg.* 141, 28). — REICH u. RICHTER fanden durch Lösen einer gewogenen Menge Metall in Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak und Glühen des Oxyds die Zahl 74,14; durch Bestimmung des Schwefels und des Indiums in dem Sulfid 74,38. — Durch Fällen von völlig neutralem Natriumgoldchlorid mit Indium fand WINKLER im Mittel von 2 Versuchen 75,54; durch Lösen des Metalls in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen im Mittel von 2 Versuchen

75,72 (so fand BUNSEN die Zahl 75,84); durch Lösen des Indiums in Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak und Glühen 75,62.

Verbindungen des Indiums.

Indium und Sauerstoff.

A. *Indiumsuboxyd.* — a. InO, früher In^2O. Das Oxyd nimmt bei gelindem Erhitzen im Wasserstoffstrome bis auf etwa 300° eine tief schwarze Farbe an, und hört auf Wasser zu bilden. — Leichtes, lockeres Pulver, welches vor dem vollständigen Erkalten an die Luft gebracht, höchst pyrophorisch ist und, jedoch ohne sichtbares Erglimmen, sogleich zu gelbem Oxyd verbrennt. Giebt kein Metall an Quecksilber ab. — Wird von starker Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung augenblicklich in salpeters. Oxyd übergeführt. — Verdünnte Säuren äußern anfangs wegen adhärirender Wasserstoffbläschen nur schwache Wirkung; nach und nach erfolgt Lösung, ohne daß eine vorherige Zerlegung in Oxyd und Metall sich erkennen läßt. WINKLER.

			WINKLER.
In	113,4	87,65	90,34
O	16	12,35	9,66
InO?	129,4	100,00	100,00

b. In^7O^9 (= $3InO,2In^2O^3$) und In^4O^5? (= $2InO,In^2O^3$), früher In^7O^6 und In^6O^5. — Beim Erhitzen des Oxyds im Wasserstoffstrome auf 190° bis 200° nimmt es eine grüne, blaugrüne oder blaue Farbe an und verliert 2,54 Proc. an Gewicht (Rechn. für In^7O^9 = 2,50 Proc.). Bei ungefähr 230° wird die Farbe grau, und jetzt hat das Oxyd 3,38 Proc. an Gewicht verloren (Rechn. für In^4O^5 = 2,91). Beide Oxyde sind sehr pyrophorisch und verwandeln sich beim leisesten Erhitzen an der Luft in gelbes Oxyd. WINKLER.

B. *Indiumoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — *Bildung.* 1. Erhitzt man Indium bis wenige Grade über seinen Schmelzpunct, so bildet es ein blankes Metallbad, ohne daß sich Oxydation zeigt. Bei höherer Temperatur entstehen graue Häute von Suboxyd, die bei noch weiter gehendem Erhitzen die Regenbogenfarben durchlaufen und endlich gelb werden. Beim lebhaften Glühen verbrennt das Indium mit violblauer Flamme und braunem Rauch zu Oxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt. Dasselbe ist stets dicht und schwer, niemals flockig wie Lana philosophica. WINKLER. — 2. Durch gelindes Erhitzen des Oxydhydrats. REICH u. RICHTER. — 3. Durch Glühen des kohlens., REICH u. RICHTER, oder salpeters. Salzes. WINKLER. — 4. Beim gelinden Erwärmen der Suboxyde a u. b an der Luft. WINKLER.

Darstellung aus den Rohmaterialien. — a. *Aus dem Freiberger Zink.* — 1. Man behandelt das indiumhaltige Zink mit einer unzureichenden Menge roher Salzsäure, löst den metallischen Rückstand (worin alles Indium) in Salpetersäure, scheidet das meiste Blei durch Schwefelsäure ab, fällt aus der stark verdünnten und schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff alles noch vorhandene Blei, Kadmium, Kupfer, Indium und wenig Zink, löst die Schwefelmetalle in Salzsäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak, und wiederholt das Lösen und Fällen, bis alles Zink und Kadmium sich in Lösung befinden. Aus dem bleibenden Gemenge von Oxyden scheidet man durch Auflösen und fractionirtes Fällen mit Ammoniak oder kohlens. Natron das Eisen, dann das Indium als Oxydhydrat oder kohlens. Salz, welche letzteren durch Glühen in Oxyd verwandelt werden. RICHTER. — 2. Der beim Auflösen des indiumhaltigen Zinks in unzureichender verdünnter Schwefelsäure und bei nachherigem Kochen oder wochenlangem Stehen mit dem ungelösten Metall bleibende schwammige Rückstand

von Blei, Kupfer, Kadmium, Arsen, Indium und Eisen wird in einer geräumigen Porzellanschale mit der gleichen Menge Vitriolöl zum Brei angerührt und sich selbst überlassen. Bei der bald eintretenden starken Erhitzung verflüchtigt sich das meiste Schwefelsäurehydrat. Die zurückbleibende, trockne, grauweiße Masse wird im Thontiegel bei kaum sichtbarer Glühhitze vom Schwefelsäureüberschuß befreit, der zerriebene, jetzt weiße Tiegelinhalt in kaltes Wasser eingetragen und dieses bis nahe zum Kochen erhitzt. Dabei gehen nur die schwefels. Salze von Kupfer, Kadmium, Zink, Eisen und Indium in Lösung. Durch Versetzen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak nach (1) erhält man ein eisenhaltiges Indiumoxyd, dem noch geringe Mengen Zink und Kadmium anhaften. Der ausgewaschene Niederschlag wird in der gerade hinreichenden Menge Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mittelst schwefliger Säure zu Oxydul reducirt, und das Indium bei abgehaltener Luft mit kohlens. Baryt ausgefällt. Um es völlig eisenfrei zu erhalten, muß letztere Operation noch mehrmals wiederholt werden. — 3. Oder man versetzt die salzsaure Lösung des eisenhaltigen Indiumoxyds mit der äquivalenten Menge Chlornatrium, verdampft im Wasserbade zur Trockne, löst den fast neutralen Salzrückstand in viel kaltem Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Es fällt hierbei das meiste Indium als Schwefelmetall zu Boden, völlig wird es als solches durch nochmaliges Abdampfen des Filtrats, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelindium wird in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff verjagt und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Winkler. — 4. Der beim Lösen des Zinks in einer unzureichenden Menge roher Salzsäure bleibende Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, wobei nicht unbedeutende Mengen von Zinnoxydhydrat zurückbleiben, und die trübe Flüssigkeit mit Schwefelsäure zur Abscheidung des meisten Bleies versetzt. Die von Zinnoxyd und schwefels. Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, in der Wärme mit kohlens. Natron genau neutralisirt, dann stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, scheidet einen Theil der Schwefelmetalle aus; der Rest wird erhalten, indem man das stark sauer gewordene Filtrat von Neuem neutralisirt und mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die ausgeschiedenen Sulfide, welche jetzt fast eisenfrei sind, können dann weiter nach (2) behandelt werden. — Auch das nach der letzten Methode dargestellte Hydrat hält indeß noch Spuren von Eisen und Blei. Zur völligen Abscheidung des Eisens versetzt man daher nach Meyer die in der Hitze mit kohlens. Natron annähernd neutralisirte schwefels. Indiumlösung, aus welcher bereits der größte Theil des Eisens entfernt ist, mit Cyankalium bis zum Wiederauflösen des entstehenden voluminösen Niederschlags, verdünnt auf das zehnfache Volum, und erhitzt zum Sieden, wodurch alles Indium als reines Oxydhydrat in Form eines schweren, amorphen, leicht auszuwaschenden Niederschlags gefällt wird, während das Eisen als Blutlaugensalz in Lösung bleibt. Zur Abscheidung der letzten Spuren Blei löst Meeer das Oxydhydrat in Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, verjagt die freie Säure, erwärmt die weiße Salzmasse mit Weingeist und, falls sich basische Salze gebildet haben, mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Hierbei geht das Indium in Lösung, während das schwefels. Bleioxyd zurückbleibt. — b. *Aus der Blende.* — 1. Die feingeriebene Blende wird in Salpetersalzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Blei, Arsen, Zinn, Kadmium und Molybdän auszufällen, das Filtrat oxydirt und mit einem großen Ueberschuß von Ammoniak versetzt, um den größten Theil des Zinks zu trennen. Der vorzugsweise aus Eisenoxyd bestehende Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch das Schwefelindium mit noch vielem Schwefeleisen und Schwefelzink verunreinigt niederfällt. Man löst wieder in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak und wiederholt diese Operation. Endlich scheidet man aus der salpetersalzsauren Lösung durch fractionirtes Fällen mit Ammoniak einen kleinen Theil der Indiumoxyde mit allem noch vorhandenen Eisenoxyd und fällt durch weiteren Zusatz von Ammoniak oder kohlens. Natron reines Oxydhydrat oder kohlens. Salz. Reich u. Richter. — 2. Zur Darstellung in größerem Maasstabe schlägt Winkler vor, die fein gepochte oder gemahlene Blende bei ganz dunkler Rothglühhitze vollständig abzurösten. Das Röstgut enthält, neben viel schwefels. Zinkoxyd, fast alles Indium als schwefels. Salz, außerdem aber nur wenig andere lösliche Metallsalze. Beim Auslaugen derselben mit Wasser erhält man eine farblose, schwach eisenoxydulhaltige Lösung, aus welcher bei Berührung mit Zink, besonders in der Siedhitze alles Indium, nebst vorhandenem Kupfer, Kadmium, Blei u. s. w. metallisch

abgeschieden wird. Dieser Niederschlag wird dann nach a, 2 behandelt. Vergl. auch SCHRÖTTER (*J. pr. Chem.* 96, 447). — 3. Man formt die indiumhaltige Blende als mittelfeines Pulver mit 10 Proc. gebranntem Gyps zu Scheiben von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, sticht in die noch weichen Kuchen in Entfernungen von 1 bis 1,5 Zoll Löcher von 2 Linien Durchmesser, trocknet die Kuchen vorläufig, und setzt sie dem Feuer eines gewöhnlichen Ofens 4 bis 6 Stunden aus, wobei sie, wenn man einmal wendet, durch und durch okergelb geröstet werden. Die Kuchen werden dann mit Salz- oder Schwefelsäure behandelt, die indiumhaltige Lösung bei Siedhitze im Kupferkessel mit Zink gefällt und der indiumhaltige Metallschwamm zweckmäßig nach (c) verarbeitet. STOLBA (*Dingl.* 198, 223; *Chem. Centr.* 1870, 758). — Ueber einen Vorschlag von WESELSKY und WINKLER's Wiederlegung desselben siehe *J. pr. Chem.* 94, 443 und 95, 414. — c. *Aus zinkischem Ofenrauche.* Man kocht mit roher Salzsäure, colirt, stellt in die stark saure Flüssigkeit dicke Zinkblechtafeln und läßt die Einwirkung dieser etwa 6 Stunden bei mittlerer Temperatur andauern. Das ausgeschiedene schwarze Metallpulver, welches Kupfer, Arsenik, Kadmium, Thallium und Indium hält, wird ausgewaschen, mit einer concentrirter Oxalsäurelösung gekocht, die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit mit einem großen Ueberschuß von Ammoniak versetzt, der schleimige Niederschlag wiederholt mit Ammoniakflüssigkeit ausgekocht und mit heißem Wasser ausgesüßt, bis derselbe keine Spur einer Thalliumlinie zeigt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 98, 27). — Dieses Verfahren eignet sich nicht zur Verarbeitung von Freiberger Zink auf Indium. WINKLER (*das.* 345).

Das Indiumoxyd ist in der Hitze braun, (rothbraun, WINKLER), wird beim Erkalten heller, in der Kälte blaß strohgelb, REICH u. RICHTER, ganz licht (eine dunklere Farbe deutet auf Eisengehalt,); je nach den Umständen, unter denen das Hydrat gefällt wurde, ist das Oxyd leicht zerreiblich, matt und undurchsichtig, oder durchscheinend, hornartig, hart und von honiggelber Farbe. WINKLER. Nicht oder sehr schwierig schmelzbar und flüchtig. WINKLER. Geglüht löst es sich langsam in kalten Säuren, leicht und vollständig beim Erwärmen. Mit Kohle gemengt (oder im Wasserstoffstrome erhitzt, REICH u. RICHTER) wird das Oxyd sehr leicht zu Metalltröpfchen reducirt, welche jedoch nur bei Anwendung eines Flußmittels zusammenfließen. WINKLER.

			REICH u. RICHTER.	WINKLER.
2 In	226,8	82,53	82,25	82,56
3 O	48	17,46	17,75	17,44
In^2O^3	274,8	100,000	100,00	100,00

b. *Indiumoxydhydrat.* — Man fällt die Lösung eines Indiumsalzes mit Ammoniak. REICH u. RICHTER. In der Kälte gefällt ist der weiße Niederschlag voluminös und gallertartig, dem Thonerdehydrat ähnlich: gleich diesem trocknet er an der Luft zu weißen, hornartigen, durchscheinenden Stücken zusammen, die beim Glühen ein hartes, lichtgelbes, zuweilen völlig weißes Oxyd geben. In der Hitze gefällt und mit der Flüssigkeit gekocht, verliert es bis $^3/_4$ seines Volums, wird schwer und dicht, setzt sich rasch ab und wäscht sich leicht aus; nach dem Trocknen bildet er weiße leicht zerreibliche Stücke, welche beim Glühen ein erbsgelbes, mildes, nicht durchscheinendes Oxyd liefern. Verliert bei gelindem Erhitzen sein Wasser. WINKLER. Ganz unlöslich in kochender Salmiaklösung. STOLBA.

Bei 100° getrocknet.			WINKLER.	Lufttrocken.			WINKLER.
In^2O^3	274,8	83,58	83,93	5 In^2O^3	1374	80,92	80,94
3 H^2O	54	16,42	16,07	18 H^2O	324	19,08	19,06
$In^2.O^6.H^6$	328,8	100,00	100,00	$5(In^2.O^6.H^6),3H^2O$	1698	100,00	100,00

Früher InO,H^2O und $5InO,6H^6O$.

Indiumsalze. — Gegen Säuren verhält sich das Indium dem Kadmium ähnlich. — In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich in der

Kälte sehr langsam, erwärmt schneller, unter Wasserstoffentwicklung auf. REICH u. RICHTER. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich, zumal beim Erwärmen, schnell und unter starker Wasserstoffentwicklung. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure giebt es Wasserstoff, während wasserfreies schwefels. Indiumoxyd sich als dichtes schweres Pulver abscheidet; mit starker Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es schweflige Säure. WINKLER. Löst sich in Salpetersäure auch in der Kälte und bei Verdünnung leicht, REICH u. RICHTER, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Entwicklung von Stickoxyd. WINKLER. Essigsäure ist ohne Wirkung. WINKLER. — Indiumsalze bilden sich ferner durch Lösen des Oxyds, des Oxydhydrats oder des kohlens. Salzes in Säuren. Beim Zusammenbringen des Oxyds mit Säuren tritt gewöhnlich Wärmeentwicklung ein. WINKLER. — Die Salze sind zum großen Theil in Wasser löslich, schwierig krystallisirbar (nur das durch Lösen von kalt gefälltem Oxydhydrat in Essigsäure dargestellte essigs. Salz krystallisirt aus Eisessig leicht, MEYER), sie schmecken unangenehm metallisch und sind farblos, falls die Säure nicht gefärbt ist. WINKLER. — Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda geschmolzen, liefern sie weiße, sehr weiche Metallkügelchen, welche im Oxydationsfeuer einen hellgelben Beschlag geben, der in der Hitze vorübergehend dunkel wird, sich mit der Reductionsflamme nur schwierig forttreiben läßt und beim Erhitzen mit Kobaltlösung keine charakteristische Färbung annimmt. Auch Glasflüsse werden nicht gefärbt. Mit Borax geflattert, entsteht ein graues Email, Phosphorsalz mit Zinn giebt eine graue Perle. REICH u. RICHTER. Vergl. BUNSEN (*J. B.* 1866, 780). — Die wässrigen Lösungen geben folgende Reactionen: Zink schlägt metallisches Indium (in weißen glänzenden Blättchen, WINKLER) nieder. REICH u. RICHTER. — Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder aus schwach saurer und stark verdünnter, oder aus essigs. Lösung alles Indium als gelbes Schwefelindium. Aus einer stark sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung fällt das Sulfid erst beim Verdünnen, aus alkalischer fällt ein weißer Niederschlag, wahrscheinlich von Schwefelwasserstoffindium. REICH u. RICHTER. WINKLER. — Gelbes und farbloses Schwefelammonium fällen ebenfalls weißes, voluminöses Hydrosulfid, REICH u. RICHTER, auch aus weins. Lösung, MEYER; der Niederschlag ist beim Erwärmen in gelbem Schwefelammonium löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Gelbes Schwefelindium wird durch Kochen mit Schwefelammonium nur zum kleinen Theil gelöst; das Gelöste scheidet sich nach dem Erkalten sehr langsam als weißes Hydrosulfid ab. WINKLER. Farbloses Schwefelammonium löst nicht das Hydrosulfid. MEYER. Schwefelwasserstoffkalium fällt weißes Hydrosulfid, im Ueberschuß unlöslich; Schwefelkalium dagegen fällt aus sauren Lösungen zuerst gelbes Sulfid, welches aber von einem Ueberschuß der Reagens zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Diese Lösung wird nicht durch Essigsäure verändert; wenig Salzsäure fällt daraus gelbes Sulfid, in einer weiteren Menge der Säure leicht löslich. Schweflige Säure fällt weißes Hydrosulfid, wahrscheinlich mit Schwefel gemengt. Die Lösung läßt sich unverändert kochen. Nach sehr langem Stehen an der Luft scheidet sich in dem Maaße, als das Schwefelkalium sich oxydirt, Schwefelindium ab. MEYER. — Kali- und Natronhydrat fällen das Indium vollständig als weißes Oxydhydrat, REICH u. RICHTER, welches sich im Ueberschuß zu einer bald sich trübenden Flüssigkeit löst. WINKLER. Beim Kochen dieser Lösung fällt das Oxydhydrat sofort wieder,

ebenso durch Zusatz von Salmiak; in salmiakhaltigen Lösungen findet daher die Auflösung durch Ueberschuß von Alkali gar nicht statt. MEYER. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien vollständig. REICH u. RICHTER. — Ammon fällt das Oxydhydrat vollständig, im Ueberschuß völlig unlöslich, Weinsäure verhindert die Fällung. — Kohlens. Alkalien und kohlens. Ammoniumoxyd fällen weißes kohlens. Indiumoxyd, REICH u. RICHTER, im Ueberschuß der ersteren unlöslich, im Ueberschuß des letzteren löslich. Aus der Lösung scheidet es sich durch Kochen aus. Halbgesättigtes kohlens. Natron verhält sich wie gesättigtes, nur ist die Fällung von Kohlensäureentwicklung begleitet. WINKLER. — Kohlens. Baryt giebt eine weiße Fällung, schon nach wenigen Minuten vollständig. WINKLER. — $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron giebt einen weißen voluminösen Niederschlag, in Kalihydrat löslich, die Lösung trübt sich bald. WINKLER. — Oxalsäure und deren Salze fällen aus concentrirten neutralen Indiumlösungen einen krystallischen, sich allmählich ausscheidenden Niederschlag. Die Fällung ist unvollständig. WINKLER. — Gegen ameisens. uud bernsteins. Natron verhalten sich die neutralen Lösungen genau wie die der Eisenoxydsalze, die Fällung durch das erstere Reagens beginnt schon in der Kälte. MEYER. — Essigs. Natron fällt aus einer neutralen Lösung das Indium vollständig als basisches Salz. WINKLER. — Eine neutrale Lösung von Indiumoxydhydrat in Weinsäure giebt beim Kochen einen weißen, flockigen Niederschlag; beim Erkalten verschwindet derselbe wieder. Man kann dies beliebig wiederholen. MEYER. — Neutrales chroms. Kali fällt aus neutraler Lösung einen gelben Niederschlag, WINKLER, in Essigsäure löslich. MEYER. — Saures chroms. Kali, rothes Blutlaugensalz, Rhodankalium und Gerbsäure geben keine Reaction. WINKLER. Ferrocyankalium fällt weißes Ferrocyanindium. REICH u. RICHTER. — Unterschwefligs. Natron fällt aus neutraler Lösung beim Kochen ein Gemenge von Schwefel und schwefligs. Salz, welches letztere sich bei längerem Kochen in basisch-schwefels. Salz verwandelt. Aus saurer Lösung fällt auf diese Weise ein Theil des Indiums als gelbes Sulfid, während das meiste in Lösung bleibt; aus essigs. Lösung wird alles als basisch-schwefels. Salz gefällt. WINKLER (*J. pr. Chem.* 95, 415). — Blausäure schlägt aus einer essigs. Indiumlösung kein Cyanid nieder, was das Indium von dem Zink und Kadmium unterscheidet. MEYER. — Cyankalium giebt eine weiße Fällung, im Ueberschuß von Cyankalium leicht löslich. Die Lösung wird durch starke Verdünnung nach einiger Zeit zersetzt, durch Kochen der verdünnten Lösung fällt in kurzer Zeit alles Indium als Oxydhydrat nieder, welches bei concentrirteren Lösungen durch Zersetzungsproducte der Blausäure bräunlich gefärbt ist. MEYER. — Alle Indiumverbindungen ertheilen, entweder für sich, oder nach dem Befeuchten mit Salzsäure der nicht leuchtenden Gasflamme eine schön violettblaue Färbung, deren Spectrum zwei charakteristische Linien enthält: eine indigblaue, sehr intensive ($In\alpha$) und eine schwächere violette ($In\beta$). Bei Na auf 50 der Scala und bei Sr auf 104 steht $In\alpha$ auf 110, $In\beta$ auf 117. REICH u. RICHTER. Nach der KIRCHHOFF'schen Bezeichnung entspricht $In\alpha$ genau der Zahl 2523, $In\beta$ nahezu der Zahl 3265,8. SCHRÖTTER (*J. pr. Chem.* 95, 441). Bei Anwendung einer Flamme von unter Druck ausströmendem Wasserstoff beobachteten WINKLER und WUNDER (*J. pr. Chem.* 102, 282) 4 Indiumlinien.

Indium und Wasserstoff.

Indiumhaltige Salz- oder Schwefelsäure entwickelt mit Zink kein blaubrennendes Gas; ebensowenig erhält man ein solches beim Auflösen indiumhaltigen Zinks oder des Indiums selbst. WINKLER. — Reducirt man Indiumoxyd durch Wasserstoff, so brennt das ausströmende Wasserstoffgas mit violblauer Flamme, REICH u. RICHTER; diese Färbung verschwindet nicht beim Durchleiten des Gases durch verdünnte Säuren; ebensowenig erfolgt beim Erhitzen desselben Zersetzung; über Wasser aufgefangen und mehrere Stunden über Wasser abgesperrt, setzt das Gas äußerst dünne, graue Häutchen an die Gefäßwände ab und brennt dann ohne Farbe. WINKLER.

Indium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Indiumoxyd. — Indiumblech in feuchter, kohlensäurehaltiger Luft eingeschlossen, oxydirt sich, aber entschieden langsamer als Zink und Kadmium. WINKLER. — Aus Indiumsalzen durch kohlens. Alkalien. — Weiß, krystallisch. REICH u. RICHTER. Unlöslich in kohlens. Kali und Natron, löslich in kohlens. Ammon. Aus dieser Lösung scheidet es sich durch Kochen aus. WINKLER. — Giebt beim Glühen Oxyd. REICH u. RICHTER.

Ueber phosphors. Indiumoxyd s. Indiumsalze.

Indium und Schwefel.

A. *Schwefelindium.* — 1. Schwefel und Indium lassen sich bei 200° zusammenreiben, ohne daß Verbindung erfolgt, aber vereinigen sich nahe der Glühhitze unter Feuererscheinung. WINKLER. — 2. Beim Erhitzen von Indiumoxyd mit Schwefel. WINKLER. — 3. Man hält feingepulvertes Indiumoxyd mit Schwefel und kohlens. Natron einige Zeit bei Rothglühhitze im Fluß und laugt die langsam erkaltete Masse mit heißem Wasser aus. WINKLER. — 4. Durch Fällen saurer Indiumlösungen mit Schwefelkalium oder schwach saurer mit Schwefelwasserstoff. MEYER. REICH u. RICHTER. — In essigs. Lösung ist die Fällung auch bei stark vorwaltender Säure vollständig. Ebenso in neutralen Lösungen der Indiumsalze von Mineralsäuren. Auch saure Indiumsalzlösungen werden bei hinreichender Verdünnung vollständig gefällt. 1 Th. Indium in 30 Th. concentrirter Salzsäure gelöst, wird, wenn die Lösung mit mindestens 2000 Th. Wasser verdünnt ist, vollständig gefällt. WINKLER. — Nach (1) und (2) braun, vollkommen unschmelzbar und feuerbeständig. Durch Rösten wird es vollständig zu Oxyd oxydirt. Nach (3) gelbe, glänzende Schuppen, dem Musivgold ähnelnd, aber mit einem Stich ins Grüne. Das nach (4) aus neutralen oder schwach minerals. Lösungen niedergeschlagene Schwefelindium ist feurig gelb, das aus essigs. gefällte citron- oder eigelb, getrocknet bildet es gelbe oder braune Stücke, welche an der Luft vollständig zu Indiumoxyd verbrennen. — Der feuchte Niederschlag wird beim Kochen mit Schwefelammonium weiß und löst sich theilweise. WINKLER.

	Krystallisirt.		WINKLER (3).
2 In	226,8	70,26	70,55
3 S	96	29,74	29,45
In^2S^3	322,8	100,00	100,00

Auch das nach (4) Dargestellte hat nach REICH u. RICHTER diese Zusammensetzung.

Bayerische Staatsbibliothek München

B. *Schwefelwasserstoffindium* oder *Indiumhydrosulfid.* — In einer mit Weinsäure versetzten und ammoniakalisch gemachten Auflösung eines Indiumsalzes, Reich u. Richter, oder in der neutralen Lösung eines solchen, Winkler, bringt Schwefelammonium einen weißen Niederschlag hervor. Derselbe entsteht, wenn man ein gelöstes Indiumsalz mit kohlens. Ammon bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlags versetzt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, oder wenn man die kochend filtrirte Lösung von gelbem Schwefelindium in Mehrfach-Schwefelammonium abkühlen läßt, Winkler, oder die neutrale Lösung eines Indiumsalzes mit Schwefelwasserstoffkalium fällt. Meyer. — Wird beim Auswaschen schön hellgelb, beim Trocknen (unter fortwährender Entwicklung von Schwefelwasserstoffgeruch, Meyer) gelb. Winkler. Bei Einwirkung von Säuren wird er zuerst unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelb, dann bei weiterem Zusatz von Säure gelöst. Meyer.

C. *Schwefelsaures Indiumoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Verdampft man die saure Lösung völlig zur Trockne und verjagt schließlich den Säureüberschuß, so bleibt ein trocknes, weißes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Steigert man die Temperatur, so bleibt ein unlösliches basisches Salz, Winkler, welchem warmes Wasser allmählich mehr und mehr von der Säure entzieht. Meyer. — 2. Das gewässerte Salz bläht sich bei allmählichem Erhitzen auf 250 bis 300° zum etwa 20-fachen Volum auf und stellt einen weißen, äußerst zarten Schaum dar, der beim Lüften des Tiegeldeckels in lebhaftes Rauschen und Knistern geräth. Winkler. — Beim Abdampfen einer sauren Lösung erhielt Winkler nach Verjagung des meisten Wassers kleine weiße, undurchsichtige Krystalle, welche in Wasser gelöst sich nicht wieder bildeten.

			Winkler (2).
In^2O^3	274,8	53,38	52,70
3 SO^3	240	46,62	47,30
$In^2.O^6.(SO^2)^3$	514,8	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Die Lösung von (a) läßt sich zu einem dicken Syrup eindampfen oder verdunsten ohne zu krystallisiren. Winkler, Meyer. Sie giebt schwierig kleine weiße Blättchen. Reich u. Richter. Ist durch gelindes Glühen alle freie Säure vorher entfernt worden, so erhält man statt des Syrups eine gummiähnliche Masse, welche bei 100° getrocknet 23,69 Proc. Wasser (9 At. H^2O = 23,93 Proc.) hält. Winkler. — Einmal bildete sich durch sehr langes Stehen einer sauren Lösung im Exsiccator eine völlig eingetrocknete, glänzende, äußerst zerfließliche Krystallmasse ohne Mutterlauge. Sie hielt 16,81 Proc. S und 29,80 Proc. Indium. Meyer (Rechn. für $H^2.O^2.SO^2,In^2.O^6.(SO^2)^3,8H^2O$ = 16,94 u. 29,85).

Indium und Jod.

Jodindium. — Bei geringer Temperaturerhöhung vereinigen die Bestandtheile sich direct unter starker Wärmeentwicklung. — Gelb, sehr hygroskopisch, schmilzt leicht zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten schön krystallisch und gelb erstarrt. — Läßt sich im Kohlensäurestrom, wenn auch schwierig, destilliren. Meyer.

	Destillirt.		Meyer.
2 In	226,8	22,94	23,31
6 J	762	77,06	76,42
In^2J^6	988,8	100,00	99,73

Indium und Brom.

Bromindium. — Beim Erhitzen des Indiums in einem mit Bromdämpfen beladenen trocknen Kohlensäurestrom. — Flüchtig, krystallisch,

weiß, von dem Chlorid nicht zu unterscheiden. — Indiumoxyd in Bromdampf erhitzt, scheint ein weißes, amorphes, nicht flüchtiges Oxybromid zu bilden, welches mit auffallender Festigkeit selbst kochenden Säuren und Alkalien widersteht. MEYER.

Indium und Chlor.

A. *Indiumsubchlorid?* — Im Chlorstrome gelinde erwärmt, schmilzt das Metall plötzlich zu einer pechbraunen Masse, die sogleich anfängt, Nebel von Chlorindium auszustoßen. WINKLER.

B. *Chlorindium.* — 1. Bei beginnender Glühhitze verbrennt (A) im Chlorstrome mit gelbgrünem Lichte zu einem weißen Rauch von Chlorindium, welcher sich dicht neben der erhitzten Stelle zu Krystallblättchen verdichtet. WINKLER. — 2. Durch Ueberleiten von trocknem Chlor über erhitztes Oxyd, oder schneller über ein Gemenge des Oxyds mit Kohle. REICH u. RICHTER. — Völlig weiße Krystallblättchen, die sich leicht sublimiren und dadurch etwas vergrößern lassen. REICH u. RICHTER. Voluminöse Zusammenhäufungen von zarten, weichen (glänzenden, MEYER) Blättchen, welche sich dicht zusammendrücken lassen, und sich bei angehender Glühhitze verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Schon ein geringer Eisengehalt färbt sie gelb. WINKLER. — Ungemein hygroskopisch und zerfließlich. REICH u. RICHTER. Löst sich in Wasser unter lautem Zischen und heftiger Erhitzung; die wässrige Lösung krystallisirt schwierig; im Wasserbade läßt sie sich unzersetzt verdampfen. WINKLER. Beim Abdampfen (in höherer Temperatur, WINKLER) zersetzt sie sich und bildet ein nicht mehr in Wasser lösliches *basisches Chlorid.* REICH u. RICHTER.

			WINKLER.	MEYER.
2 In	226,8	51,57	50,78	52,39
6 Cl	213	48,43	48,46	47,69
In^2Cl^6	439,8	100,00	99,24	100,08

Das von MEYER analysirte Chlorindium hielt eine Spur Chlorblei.

Indium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Indiumoxyd.* — Die neutrale Lösung ist schwierig krystallisirbar; im Exsiccator zur Syrupsconsistenz verdampft, bilden sich darin Zusammenschichtungen dünner, sehr zerfließlicher, auch in absolutem Weingeist leicht löslicher Lamellen. Aus saurer Lösung krystallisiren leicht büschelförmig oder concentrisch gruppirte, lange Säulen und Nadeln. Bei 100° verlieren sie $^2/_3$ ihres Wassergehalts. Bei höherer Temperatur entweicht auch Salpetersäure und ein basisches Salz bleibt zurück. Bei gelindem Glühen bleibt erbsgelbes Oxyd. WINKLER.

	Bei 100°.		WINKLER.
In^2O^3	274,8	42,09	41,61
3 N^2O^5	324	49,64	49,07
3 H^2O	54	8,27	9,32
$In^2.O^6.(NO^2)^6,3H^2O$	652,8	100,00	100,00

	Neben Schwefelsäure.		WINKLER.
In^2O^3	274,8	36,12	36,80
3 N^2O^5	324	42,59	43,40
9 H^2O	162	21,29	19,80
$In^2.O^6.(NO^2)^6,9H^2O$	760,8	100,00	100,00

B. *Chlorindiumammonium.* — Wird Indiumoxyd zugleich mit 6 At. Salmiak in Salzsäure gelöst und die saure Lösung durch Eindampfen concentrirt, so entstehen beim Erkalten kleine, glänzende, nach einmaligem Umkrystallisiren völlig farblose Krystalle. Leicht löslich, aber nicht wasseranziehend. MEYER.

			Meyer.
4 NH^4	72	10,44	
2 In	226,8	32,88	33,39
10 Cl	355	51,46	51,65
2 H^2O	36	5,22	
$4NH^4Cl,In^2Cl^6,2H^2O$	689,8	100,00	

Indium und Kalium.

A. *Schwefelsaures Indiumoxydkali.* — Mit schwefels. Kali bildet schwefels. Indiumoxyd keinen Alaun. Reich u. Richter. — Aus den gemischten concentrirten Lösungen der beiden Salze setzen sich allmählich Krystallschollen ab, welche sich umkrystallisiren lassen. Die Analysen führten zu keiner einfachen Formel, aber gaben mehr als 1 At. (= 75,6) Indium auf 2 At. Kalium. Meyer.

B. *Chlorindiumkalium.* — Die Lösung von Indiumoxyd in Salzsäure mit 6 At. Chlorkalium zur Krystallisation eingedampft liefert zuerst Würfel von Chlorkalium, dann kleine, dünne, rhombische Tafeln, welche die Mutterlauge breiartig erfüllen, aber mit der Lauge einen Tag oder länger stehend, sich allmählich in derbe, wohl ausgebildete, achtseitige Krystalle verwandeln, welche zerstreut in der wieder flüssigen Mutterlauge liegen. Sie scheinen quadratisch zu sein. Außer den beiden Prismen tritt regelmäßig die gerade Endfläche, dann und wann treten auch kleine, sehr glänzende Pyramidenflächen auf, P : 0P = 130°47′. Die Hauptflächen haben keinen starken Glanz. Weiß, meist nur durchscheinend, leicht in Wasser löslich. Sie halten immer Chlorkalium, welches selbst bei Ueberschuß von Indium mitkrystallisirt. Meyer.

			Meyer. 1.	2.	3.
6 K	234	24,87			(23,94)
2 In	226,8	24,11	24,11	24,11	24,11
12 Cl	426	45,28	45,09	45,28	45,30
3 H^2O	54	5,74	5,65	5,40	5,47
$6KCl,In^2Cl^6,3H^2O$	940,8	100,00			98,82

Das unter (1) analysirte Product hielt außerdem 23,68, das unter (2) 4,97, das unter (3) 8,99 Proc. KCl, welche in Abzug gebracht sind, indem die Menge des Doppelsalzes aus dem gefundenen Indium berechnet ist. Die Analyse (3) gab durch Spritzen zu wenig Kalium.

Ueber *Indiumnatrium* s. Darstellung von Indium.

Indium und Lithium.

Chlorindiumlithium. — Wird wie die Kaliumverbindung erhalten. — Büschelförmig gruppirte, äußerst zerfließliche Nadeln. Meyer.

Indium und Chrom.

Einfach-chroms. Kali giebt mit neutralen Indiumsalzlösungen einen gelben Niederschlag. Winkler.

Saures chromsaures Indiumoxyd. — Indiumoxyd löst sich leicht beim Erwärmen in wässriger Chromsäure. Die Lösung ist weder durch Eindampfen noch durch Stehenlassen im Exsiccator zum Krystallisiren zu bringen, sondern läßt schließlich einen dicken zähen Syrup. Meyer.

FÜNF UND DREISSIGSTES KAPITEL.

ZINN.

PROUST. *J. Phys.* 51, 173; *Scher. J.* 8, 481. — *J. Phys.* 61, 338; *N. Gehl.* 1, 249; *Gilb.* 25, 440.
BERZELIUS. *Schw.* 6, 284. — *Ann. Chim. Phys.* 5, 141; *N. Tr.* 2, 2, 359.
J. DAVY. *Schw.* 10, 321.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 1, 40.
MARIGNAC. *Ann. min.* [5] 15, 221; *J. B.* 1859, 110.
PETITGAND. *Rapports du jury international de l'exposition universelle de 1867*, Paris 1868, 5, 672.
Zinnsäurehydrate: FREMY. *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 466; 23, 385; *J. B.* 1847 u. 1848, 438. — H. ROSE. *Pogg.* 75, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 439. — LÖWENTHAL. *J. pr. Chem.* 77, 321; *J. B.* 1859, 198. — WEBER. *Pogg.* 122, 358; *J. B.* 1864, 242. — BARFOED. *Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 7; *J. B.* 1867, 267. — MUSCULUS. *Ann. Chim. Phys.* [4] 13, 95; *J. B.* 1867, 270.

Geschichte. Mit einiger Sicherheit wird das metallische Zinn nicht vor PLINIUS beschrieben. Das Zweifach-Chlorzinn wurde im 16. Jahrhundert von LIBAVIUS entdeckt. Die Bereitung des Musivgoldes lehrte schon KUNKEL. — PELLETIER, PROUST, J. DAVY und BERZELIUS haben am meisten zur Kenntniss der Zinnverbindungen beigetragen.

Vorkommen. Sehr selten als Metall. So fand es DAMOUR (*Compt. rend.* 52, 688; *J. B.* 1861, 968) in einem Goldgeschiebe aus Französisch-Guyana und, mit Blei legirt, FORBES (*Phil. Mag.* [4] 30, 139; *J. B.* 1865, 866) in den Goldwäschen von Bolivia. — Meistens als Oxyd, im Zinnstein; selten mit Schwefel, Kupfer, Eisen und Zink in Zinnkies. — Sehr selten als kiesels. Zinnoxyd. BISCHOF (*Jahrb. Min.* 1854, 346; *J. B.* 1854, 819). — In sehr kleinen Mengen findet sich das Zinnoxyd im Saidschützer Wasser, BERZELIUS (*Compt. rend.* 9, 164), und in vielen anderen Mineralwässern (vergl. *J. B.* 1847 u. 1848, 1013); in manchen Meteorsteinen, BERZELIUS; im Manganepidot und Braunstein aus Piemont und in allen skandinavischen Epidoten. SOBRERO. In Columbiten, Tantaliten und verwandten Mineralien, in ersteren steigt der Gehalt an Zinnoxyd bis auf 16,75 Proc. BERZELIUS.

Darstellung im Großen. Man zerkleinert den Zinnstein, röstet ihn, um Arsen und Schwefel der beigemengten Erze zu verjagen, und die übrigen Metalle in lockere, durch Waschen vom schwereren Zinnstein zu entfernende Oxyde zu verwandeln (zieht wohl auch vorhandenes Wismuth oder Wismuthoxyd durch Salzsäure aus), und schmelzt ihn in Berührung mit Kohle entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen, zum Theil unter Zusatz eines kalkigen Flußmittels. — *Reinigung im Großen.* — 1. Durch gelindes Erhitzen, wobei das reinere Zinn schmilzt und abläuft, während die strengflüssigeren Legirungen des Zinns mit den fremdartigen Metallen ungeschmolzen zurückbleiben. — 2. Durch Schmelzen bei unvollkommenem Zutritt der Luft, wo sich die fremdartigen Metalle nebst einem Theile des Zinns vorzugsweise oxydiren. — Das *Bankazinn* ist das reinste; dann folgt das *Malaccazinn* und das *englische Kornzinn*, hierauf das *gemeine englische Kornzinn*, hierauf das *englische Blockzinn* und das *sächsische* und *böhmische Bergzinn*, dann das *Abgangs-* und *Abstrichzinn* und das *peruanische Zinn.* — Die Verunreinigungen bestehen in Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Eisen und Kupfer, selten in Molybdän, Wol-

fram, Mangan, sie bleiben beim Auflösen des Zinns in Salzsäure größtentheils als schwarzes Pulver zurück; der größere Theil des Arsens entwickelt sich dabei als Arsenwasserstoff. Stüremberg (*Ann. Pharm.* 29, 216) fand in allem käuflichen Zinn, und daher auch im Stanniol und Weißblech, Arsen, nur nicht in einer Sorte von Bankazinn und von englischem Kornzinn, und auch Chevallier (*J. Chim. méd.* 16, 250) erhielt beim Auflösen von angeblich arsenfreiem Bankazinn, wobei sich kein schwarzes Pulver abschied, arsenhaltendes Wasserstoffgas. Mulder (*Scheik. Onderz.* 5, 259; *J. B.* 1849, 277) fand in 20 Sorten Bankazinn weniger als $^{1}/_{1000}$ fremder Metalle (im Durchschnitt 0,006 Proc. Kupfer, 0,014 Blei, 0,019 Eisen). Das feine böhmische Handelszinn hält nach Wallach 0,28 Proc. Kupfer und 0,17 Eisen, während der Gehalt an diesen Metallen in geringeren Sorten 1 bis 3 Proc. beträgt. In Altenberger Abgangszinn fand Kersten (*Dingl.* 108, 25; *J. B.* 1847 u. 1848, 1023) 0,11 Proc. Eisen, 1,90 in Salzsäure Unlösliches (Wismuth, Kupfer, Wolfram, Antimon und Spuren Arsen); in peruanischem Zinn fand Er 0,07 Proc. Eisen, 2,76 Blei, 3,76 in Salzsäure Unlösliches (Antimon mit Spuren von Kupfer und Arsen). Verschiedene Zinnfolien analysirte Stölzel (*Dingl.* 155, 124; *Chem. Centr.* 1860, 202). — *Reinigung im Kleinen.* 1. Man oxydirt Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure, wäscht das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser aus, und reducirt es durch schwaches Weißglühen mit Zuckerkohle. Beim Waschen mit Wasser allein hält das Zinnoxyd Kupferoxyd zurück. Vergl. auch Phillips (*Revue univers. des mines et des arts*, 1860, 84; *Chem. Centr.* 1860, 512). — 2. Barfoed (*Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] 7) behandelt zur Darstellung völlig reinen Zinns das mit Salpetersäure dargestellte, ausgewaschene und getrocknete Zinnoxydhydrat mit starker Salzsäure, löst das salzs. Zinnoxyd in viel Wasser, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht das schwefels. Zinnoxyd gut aus, trocknet, glüht und reducirt mit Zuckerkohle im Porzellantiegel unter Zusatz von kohlens. Ammoniak.

Eigenschaften. Krystallsystem tetragonal. Durch einen schwachen galvanischen Strom aus wässrigem Zinnchlorür geschiedene Krystalle bestehen aus den beiden Prismen ∞P und ∞P∞, aus den Pyramiden P, 3P und den entsprechenden P∞ und 3P∞. — P = 140°24′ (Polkante), 57°14′ (Mittelkante); 3P = 105°48′ (Polkante), 117°8′ (Mittelkante); P∞ = 150°26′ (Polkante), 42°12′ (Mittelkante); 3P∞ = 115°20′ (Polkante), 98°18′ (Mittelkante); ∞P : P∞ = 135°0′; P : P∞ = 160°12′. Zwillinge häufig; die Zwillingsaxe steht entweder senkrecht auf P oder auf 3P. Miller (*Phil. Mag. J.* 22, 263). An einem Zinnstabe, der in conc. wässriges Zinnchlorür und vorsichtig darüber geschichtetes Wasser taucht, bilden sich Zinnkrystalle, Buchholz (*A. Gehl.* 3, 324 u. 423), Mather (*Sill. am. J.* 27, 254), und zwar besonders schön, wenn die Zinnlösung sauer ist. In diesem Falle erscheinen die Krystalle an der Grenze beider Flüssigkeiten, bei Anwendung neutraler Zinnchlorürlösung entstehen sie spärlicher an dem in die Lösung tauchenden Theil des Zinns. Hiller (*Ann. Pharm.* 85, 253; *J. B.* 1853, 334). Frankenheim (*Pogg.* 40, 456) fand an den Enden eines Zinnbaums quadratische Flächen und ist geneigt, die Formen für tesseral zu halten, was Miller bestreitet. — Durch langsames Erkälten des geschmolzenen Zinns und Abgießen des noch flüssigen Theils erhielt Brooke achtseitige Nadeln, Pajot (*J. Phys.* 38, 52) rhombische Säulen, Stolba (*J. pr. Chem.* 96, 178; *J. B.* 1865, 161) durch Ausgießen des geschmolzenen, nicht überhitzten Metalls in eine ausgeglühte und etwas abgekühlte Thonschale quadratische Tafeln. Breithaupt (*Schw.* 52, 171) sah Zinn aus Zinnöfen in Cornwall in kurzen hexagonalen Prismen; diese Krystalle hält Miller für $CuSn^2$. — An einzelnen Stellen alter Orgelpfeifen fand Erdmann (*J. pr. Chem.* 52, 428; *J. B.* 1851, 355) undeutlich krystallische, brüchige Massen von derselben Zusammensetzung wie das daneben befindliche ductil gebliebene Metall (96,3 Proc. Zinn, 3,7 Blei). Eine ähnliche Structurveränderung hatten nach Fritzsche (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 112 u. 540; ferner *Mém. de l'Acad. Imp. de St-Pétersb.* 7, 15) Blöcke von Bankazinn in dem sehr kalten Winter 1867/1868 zu Petersburg erlitten. Sie waren stänglich-krystallisch geworden, zum Theil sogar zu einem krystallisch-körnigen Pulver zerfallen. Dieselbe Veränderung konnte hervorgerufen werden durch dreistündiges Verweilen des Metalls in einem Carré'schen Apparate bei

dem Gefrierpuncte des Quecksilbers. Nur das graue Bankazinn zeigt diese Erscheinung, das weiße nicht; jenes verändert sich aber schon bei —13°,8. — Spec. Gew. des nach dem Schmelzen erstarrten Zinns 7,291 BRISSON, 7,2911 KUPFFER, 7,2905 KARSTEN; des gewalzten 7,299 BRISSON, 7,294 bei 12°,8 MATTHIESSEN; des sehr langsam erkalteten 7,373 DEVILLE; des in Wasser gegossenen 7,239 DEVILLE; der elektrolytisch ausgeschiedenen Zinnkrystalle 7,18 MILLER, 7,155 RAMMELSBERG, nach ihrem Schmelzen und Erstarren 7,293 MILLER; der in der Kälte zerfallenen 7,195 und nach dem Schmelzen und Erstarren 7,310 RAMMELSBERG. Hieraus schließt RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 724), daß Zinn dimorph ist, und nach dem Schmelzen eine noch nicht bestimmte, vielleicht reguläre Form (vergl. oben STOLBA) annimmt. — Weicher als Gold, härter als Blei; zeigt hakigen Bruch; knistert beim Biegen. Dieses *Geschrei des Zinns* ist von der Verschiebung der Krystalltheile abzuleiten. Giebt in größeren Stücken beim Anschlagen einen klingenden Ton. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 110). Läßt sich auswalzen und zu dünnen Blättchen ausschlagen. *Stanniol, unächtes Blattsilber.* Stark erhitztes Zinn ist auch bei gewöhnlicher Temperatur weniger dehnbar. Läßt sich bei 100° zu Drath ausziehen, der geringe Festigkeit hat; bei 200° ist es so spröde, daß es sich pulvern läßt. — Bläulichweiß, stark glänzend. — Schmilzt bei 222°,5 G. A. ERMAN, bei 228° CRIGHTON, bei 228°,5 RUDBERG, bei 230° KUPFFER, bei 232°,7 PERSON, bei 267° MORVEAU, und zieht sich beim Erstarren schwach zusammen. MARX. Siedet in der Weißglühhitze. — Der Geruch des Zinns kommt ihm nicht an und für sich zu, sondern entwickelt sich erst in Berührung mit thierischen Theilen.

Zinn ist zwei- und vierwerthig. — Atomgewicht = 118. 117,28, GAY-LUSSAC (*Ann. chim.* 53, 163); 117,65, BERZELIUS (*Gilb.* 10, 235); 116,15, MULDER u. VLAANDEREN (*Scheikund. Onderzoek.* 5, 250; *J. B.* 1849, 277); 118, DUMAS (*Compt. rend.* 45, 409; *J. B.* 1857, 34); 118,16, VLAANDEREN (*Scheikund. Verhand. en Onderz.* 2, 150; *J. B.* 1858, 183); 118,06, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 3). Diese Zahlen wurden durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure bestimmt, nur die neuere von VLAANDEREN durch Reduction von Zinnoxyd mit Wasserstoff, die neuere von DUMAS durch Analyse von Zinnchlorid.

Verbindungen des Zinns.

Zinn und Sauerstoff.

A. *Zinnoxydul.* SnO. — *Bildung.* Das Zinn zersetzt langsam wässrige Salzsäure, Schwefelsäure oder wässriges Kali und löst sich als Oxydul. Der sich entwickelnde Wasserstoff hält Arsen, wenn dieses im Zinn vorkam. — Auch die wässrigen Lösungen von Salmiak, Kochsalz, zweifach-schwefels. Kali, Alaun lösen in der Wärme etwas Zinn als Oxydul; sehr wenig löst die von salpeters. Natron. Die Lösungen von kohlens. Kali, schwefels. Natron, Chlorbarium, Chlorcalcium und schwefels. Magnesia behalten zwar nichts gelöst, bewirken aber an der Luft den Absatz von Zinnoxyd. Salpeter, Borax und $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron sind ohne alle oxydirende Wirkung. LINDES (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 99). CLUDIUS (*J. pr. Chem.* 9, 161).

Darstellung. 1. Man schlägt aus Zinnchlorürlösung durch überschüssiges kohlens. Kali Zinnoxydulhydrat nieder, wäscht bei Luftabschluß mit ausgekochtem Wasser, trocknet bei höchstens 80°, und entwässert durch Erhitzen in einer, ganz mit dem Hydrat, und außerdem mit Wasserstoff oder Kohlensäure gefüllten Retorte. BERZELIUS. — Zuweilen verwandelt sich das Hydrat schon auf dem Filter oder an den Wänden der Glasgefäße, wo es mit

einem Glasstab gerieben wird, in schwarzes Oxydul. OTTO (*Lehrb.* 2, 3. Abth. 1860, 373). — 2. Man fällt Zinnchlorür durch überschüssiges Ammoniak und verwandelt das abgeschiedene Hydrat dadurch, daß man die Flüssigkeit einige Zeit kochen läßt, in wasserfreies Oxydul, welches man schnell auswäscht und trocknet. GAY-LUSSAC. — 3. Man sättigt wässrige Salzsäure mit Zinn, dampft die Lösung in Berührung mit Zinn ab, bis geschmolzenes Einfach-Chlorzinn bleibt, mengt 1 At. Chlorzinn in einem Mörser mit 1 At. oder mehr krystallisirtem kohlens. Natron, erhitzt das flüssige Gemenge in einer Schale unter fleißigem Umrühren, bis es schwarz ist, zieht nach dem Erkalten das Chlornatrium mit kochendem Wasser aus, wäscht und trocknet bei gelinder Wärme. SANDALL (*Phil. Mag. J.* 12, 216; *J. pr. Chem.* 14, 254). Diese Weise ist vorzüglich. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 29, 87). — 4. Zinnoxydulhydrat mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Kalilauge gekocht, verwandelt sich in schwarzes, krystallisches, wasserfreies Oxydul. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 460). — 5. Man versetzt Zinnchlorür mit Ammoniak im Ueberschuß und dampft zur Zeit kleine Mengen der Flüssigkeit in einer Schale rasch ein. Es bildet sich mennigrothes Zinnoxydul, am schönsten aus den einzelnen am oberen Rande der Schale eingetrockneten Tropfen. Beim Eindampfen größerer Mengen der Flüssigkeit erhält man schwarzbraunes Oxydul. — 6. Völlig ausgewaschenes Oxydulhydrat, bei 56° mit einer Lösung von Zinnoxydul in wenig überschüssiger Essigsäure von 1,06 spec. Gew. digerirt, verwandelt sich in rothe Krystallkörner von Oxydul. ROTH (*Ann. Pharm.* 60, 214). — 7. Oxals. Zinnoxydul, bei Luftabschluß geglüht, läßt reines Zinnoxydul. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 116; *J. B.* 1855, 394). Der schwarze Rückstand kann bis zu 4 Proc. Kohlensäure halten; nur in sehr heftiger Hitze bleibt licht-schiefergraues, kohlensäurefreies Oxydul. A. VOGEL jun. (*N. Jahrb. Pharm.* 4, 193; *J. B.* 1855, 394).

Nach (1), (3), (4) und (7) schwarzes, BERZELIUS, blauschwarzes oder schiefergraues Pulver, SANDALL, von 6,666 spec. Gew., BERZELIUS; nach (4) hat es das spec. Gew. 6,11 und krystallisirt regulär in Würfeln mit Rhombendodekaederflächen. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* 114, 612). Bei 200- bis 300-maliger Vergrößerung zeigt es lebhafte Molecularbewegung. NÖLLNER. — Nach (5) mennigroth, FREMY; nach (6) rothe, schwere, harte Krystallkörner, welche beim Erhitzen sich entzünden und im Sonnenlicht schnell schwarz werden. ROTH. — Nach (2) olivengrün. GAY-LUSSAC. Auch das nach (1), (5) und (6) dargestellte Oxydul giebt beim Zerreiben ein grünlich-braunes Pulver; das nach (4) dargestellte zerfällt bei 200° unter Verknistern und Anschwellen ohne Gewichtsveränderung zu olivengrünen, weich anzufühlenden Blättchen. FREMY. — An der Luft bleibt das Oxydul bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen geht es leicht, in Berührung mit einem glühenden Körper unter Feuererscheinung, in Oxyd über. — Wird durch Kohle und Wasserstoff in stärkerer Glühhitze, durch Kalium bei geringer Erhitzung und unter Feuerentwicklung zu Metall reducirt; durch Schwefel in Schwefelzinn und schweflige Säure zersetzt; durch Kochen mit wenig erhitzter Kalilauge in Metall und sich auflösende Zinnsäure. — Zinnoxydul verglimmt im Chlorgase zu Oxyd und Chlorid. R. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). — Löst sich sehr langsam in kochender Salmiaklösung. H. ROSE.

			Berzelius.	J. Davy.	Gay-Lussac.	Proust.
Sn	118	88,06	88,028	88,01	88,106	87
O	16	11,94	11,972	11,99	11,894	13
SnO	134	100,00	100,000	100,00	100,000	100

Ueber Zinnoxydulhydrat s. Zinn und Wasserstoff (III, 107).

B. *Zinnsesquioxyd.* Sn^2O^3. — Das trockne Zinnsesquioxydhydrat läßt, im Kohlensäurestrom erhitzt, schwarzbraunes, wasserfreies Zinnsesquioxyd. Berzelius. S. auch III, 108 (Zinnsesquioxydhydrat).

C. *Zinnoxyd, wasserfreie Zinnsäure.* SnO^2. — Findet sich als *Zinnstein* und *Holzzinnerz.*

Bildung. 1. Zinn, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit heller weißer Flamme zu Zinnoxyd, *Zinnblumen, Flores Stanni* s. *Jovis;* an der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich in ein graues Gemenge von Metall und Zinnoxyd, *Zinnasche,* welches bei längerem Glühen völlig zu Oxyd wird. — 2. Bei der Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Zinn bildet sich Zinnoxyd. Gay-Lussac, Regnault. — 3. Zinnoxydulhydrat, Zinnsesquioxydhydrat und die Hydrate der Zinnsäure geben beim Glühen Oxyd. — 4. Die Verbindungen von Zinn mit Schwefel geben beim Rösten Oxyd. — 5. Beim Erhitzen des Zinns mit Quecksilberoxyd bildet sich Zinnoxyd und Quecksilber. — 6. Das Zinnoxydul bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft unverändert; feucht verwandelt es sich in einem Jahr in Oxyd, Proust; an der Luft erhitzt, oder nur vom Funken des Feuerstahls berührt, verglimmt es gleich Zunder mit großer Lebhaftigkeit und etwas weißem Rauch zu Oxyd; auch das Oxydulhydrat verbrennt in der Lichtflamme, doch weniger lebhaft. Berzelius. — 7. Der Dampf des Zinnchlorids, mit Wasserdampf gemengt, bildet in der Glühhitze Salzsäure und Krystalle von Zinnoxyd. Daubrée (*Compt. rend.* 29, 227; *J. B.* 1849, 11).

Darstellung. 1. Durch rasches oder langsames Verbrennen des Zinns. — 2. Man fällt aus salzs. Zinnoxyd das Hydrat mittelst kohlens. Kalis oder mittelst Ammoniaks, wäscht aus und glüht. — 3. Man oxydirt das Zinn durch Salpetersäure und glüht das Hydrat nach dem Auswaschen. — 4. Man erhitzt 1 Th. Zinnfeile mit 4 Th. Quecksilberoxyd in einer Retorte. Berzelius. — 5. Man glüht oxals. Zinnoxydul in kleinen Antheilen bei Zutritt der Luft. A. Vogel jun. (*Chem. Centr.* 1855, 413).

Krystallisch wird es erhalten: 6. Indem man Wasserstoff und mit Zinnchloriddampf beladene trockne Kohlensäure durch eine glühende Porzellanröhre leitet. Daubrée. — 7. Durch Einwirkung von Zinnchloriddampf auf Kalk in der Glühhitze. Daubrée (*Compt. rend.* 39, 153; *J. B.* 1854, 9). — 8. Durch Glühen von amorphem Zinnoxyd in einem nicht zu langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas. Deville (*Compt. rend.* 53, 161; *J. B.* 1861, 6). — 9. Eine verdünnte Lösung des Zinnoxyds in Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr stark erhitzt, gab Senarmont (*Compt. rend.* 32, 762; *J. B.* 1851, 321) Zinnsäure mit Spuren von Krystallisation. — Beim Schmelzen von unreinem Zinn beobachteten Törmer (*J. pr. Chem.* 37, 380) und Abel (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 119; *J. B.* 1857, 221) sehr harte und spröde quadratische Nadeln von Zinnoxyd.

Eigenschaften. Der Zinnstein bildet tetragonale Krystalle, meistens von säulenförmigem Habitus, aber selten einfach. Beobachtete Flächen: ∞P, $\infty P^{4/3}$, $\infty P^{3/2}$, $\infty P2$, $\infty P\infty$, unter denen stets ∞P vorherrscht, aber meist rauh ist; die Protopyramiden $^{3}/_{5}P$, P, $^{5}/_{3}P$; die Deuteropyramide $P\infty$; die ditetragonalen Pyramiden $3P^{3}/_{2}$, P3,

$7P^{7}/_{6}$. — P = 121°40′ (Polkante), 87°7′ (Mittelkante); P∞ : P∞ = 133°31′ (Polk.), 67°50′ (Mittelk.). Oft vielfach wiederholte Zwillingsbildung nach dem Gesetze, daß P∞ die Zwillingsebene ist, auf welcher die Umdrehungsaxe senkrecht steht. NORDENSKIÖLD u. GADOLIN (*Pogg.* 101, 637) führen noch zahlreiche Flächen an finländischen Krystallen an, die aber nicht sämmtlich durch Zonen verificirt sind. Isomorph mit Rutil und Zircon. — Zinnstein ist braungelb bis schwarz, selten farblos, durchsichtig bis durchscheinend, hat Diamant- bis Wachsglanz; Härte 6 bis 7, spec. Gew. 6,8 bis 7,0. — Das nach (6) dargestellte Oxyd ist farblos, diamantglänzend, das Glas ritzend, von 6,72 spec. Gew. Rhombisch, zeigt die Krystallform und Streifung des Brookits, DAUBRÉE; es ist quadratisch und bildet mit dem Zinnstein übereinstimmende Krystalle. DEVILLE. Auch das nach (7) dargestellte ist nach DAUBRÉE rhombisch, das nach (8) dargestellte quadratisch. DEVILLE. — Das nach (4) bereitete Oxyd ist weiß, nach (5) äußerst zart und leicht; alles übrige künstlich erhaltene Oxyd ist ein strohgelbes, sich bei jedesmaligem Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun färbendes, Lackmus nicht röthendes Pulver. Spec. Gew. des künstlichen 6,90, P. BOULLAY; 6,712 bei 3°,9, PLAYFAIR u. JOULE; des nach (3) bereiteten 6,64. BERZELIUS. — Alles Zinnoxyd ist sehr strengflüssig, nicht verdampfbar und wird auch von concentrirten Säuren nicht angegriffen, außer von concentrirter Schwefelsäure, mit welcher es eine syrupartige Masse bildet, aus der Wasser alles Zinnoxyd scheidet. Löst sich beim Schmelzen mit saurem schwefels. Kali; aber scheidet sich durch Wasser wieder vollständig ab. H. ROSE. Durch Schmelzen mit kohlens. Alkali wird das Zinnoxyd nur in geringer Menge gelöst, wohl aber durch Schmelzen mit Alkalihydrat, H. ROSE (*Pogg.* 112, 163; *J. B.* 1861, 855), oder mit Fluorwasserstoffkalium. W. GIBBS (*Sill. am. J.* [2] 37, 355; *J. B.* 1864, 686).

Zersetzungen. Durch Kalium und Natrium bei schwacher Hitze unter Feuererscheinung zu Metall; durch Kohle in starker Glühhitze zu Metall; auch vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda, leichter mit Borax oder Cyankalium; desgleichen durch Kohlenoxyd, DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222), LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404), GMELIN; durch ein Gemenge von gleichen Maßen von Kohlenoxyd und Kohlensäure, LEPLAY u. LAURENT; durch das Knallgasgebläse, CLARKE, PFAFF, und durch Wasserstoff bei derselben Hitze, bei der das Zinn das Wasser zersetzt, DESPRETZ, leicht durch schwachglühendes Cyankalium. LIEBIG. — Durch Schwefel zu Schwefelzinn und schwefliger Säure. — Durch Glühen in Chlor geht es in Zinnchlorid über (auch Zinnstein wird zersetzt). R. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148).

			PROUST.		J. DAVY.	THOMSON.	GAY-LUSSAC.	BERZELIUS.	KLAPROTH.	MULDER u. VLAANDEREN.	VLAANDEREN.	DUMAS.
Sn	118	78,67	78,1 bis	78,4	78,34	78,38	78,6	78,62	79,5	78,40	78,69	78,67
2 O	32	21,33	21,9 „	21,6	21,66	21,62	21,4	21,38	20,5	21,60	21,31	21,33
SnO^2	140	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

Der Zinnstein hält 89,43 bis 95,26 Proc. SnO^2, außerdem Fe^2O^3,SiO^2, zuweilen Al^2O^3; der von Finbo Tantalsäure und Manganoxyd. Analysen in *Dana's System*, 5. Aufl., 158, solche des Zinnsteins von Zinnwald: PETERSEN (*Denkschr. d. Offenbacher Vereins* 60; *J. B.* 1866, 920).

D. In der Schlacke aus einem Kupferschmelzofen fanden sich vierseitige Prismen von 2,8 bis 3,0 spec. Gew., die durch Säuren nicht angegriffen wurden und welche CAMERON (*Chem. Gaz.* 1851, 125; *J. B.* 1851, 355) für ein neues Zinnoxyd, SnO^4, zu halten geneigt ist.

Zinn und Wasserstoff.

Nach Kastner (*Kastn. Arch.* 19, 423) giebt es ein *Zinnwasserstoffgas.*

A. *Zinnoxydulhydrat.* $2SnO,H^2O$. — Fällt beim Vermischen des aufgelösten Zinnchlorürs mit überschüssigem kohlens. Kali oder mit überschüssigem Ammoniak als weißes Pulver nieder, welches nach Proust 5, nach Schaffner (*Ann. Pharm.* 51, 168) nach dem Trocknen bei 80° 6,46 (Rechn. 6,29) Proc. Wasser enthält, die es nach Berzelius sowohl durch gelindes Erhitzen, als auch durch Kochen mit Wasser verliert. Nach Schaffner ist der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag ein basisches Salz. — Geht an der Luft allmählich in Oxydhydrat über. Zersetzt sich beim Eindampfen mit conc. Kalilauge, indem zinns. Kali sich löst und metallisches Zinn sich abscheidet. — Unter Wasser mit kohlens. Kupferoxyd in Berührung bildet es unter Kohlensäureentwicklung ein Gemenge von Zinnoxyd und Krystallblättchen von Kupfer. Proust.

Zinnoxydulsalze bilden sich durch Auflösen des metallischen Zinns, des Oxyduls oder seines leichter löslichen Hydrats in Säuren. Sie sind meistens ungefärbt oder gelblich, röthen Lackmus und schmecken sehr unangenehm metallisch. Sie entziehen der Luft und vielen Sauerstoffverbindungen begierig den Sauerstoff, wirken daher reducirend und gehen selbst in Zinnoxydsalze über. S. Zinnchlorür. — Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und lassen bei Luftzutritt Zinnoxyd. In der inneren Löthrohrflamme auf der Kohle geben sie mit kohlens. Natron, besonders bei Zusatz von Borax oder Cyankalium, Zinnkörner. — Zink und Kadmium schlagen aus der wässrigen Lösung das Zinn baumförmig nieder. *Zinnbaum, Arbor Jovis.* Essigs. Zinnoxydul wird durch Zink und Kadmium nicht gefällt. Eisen reducirt das Zinn aus dem salzs. oder essigs. Salze nur, wenn zum Wasser, in welchem sich das Eisen befindet, Zinnlösung durch Endosmose tritt; in der Siedhitze fällt Eisen das Zinnchlorür nicht. Blei reducirt anfangs ein wenig Zinn in schönen Nadeln, dann hört alle Wirkung auf, Fischer (*Pogg.* 9, 263; 10, 603); es fällt aus salpeters. Zinnoxydul und Zinnchlorür alles Zinn. Fleischl (*Wien. Akad. Ber.* 43, 555). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen dunkelbraunes gewässertes Einfach-Schwefelzinn. Dieses löst sich in einem großen Ueberschuß von gelbem Schwefelammonium und wird daraus durch Säuren als gelbes Zweifach-Schwefelzinn gefällt. H. Rose. — Die Grenze der Fällung durch Schwefelwasserstoff findet bei der 120000-fachen Verdünnung statt. Pfaff. — Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem Zinnchlorür in 100 Th. Wasser, mit 15 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. gemischt, wird durch Schwefelwasserstoff noch sogleich gefällt; bei 25 Salzsäure erst nach einiger Zeit; bei 40 Salzsäure gar nicht, aber sogleich bei Zusatz von mehr Wasser. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Jodkalium giebt mit Zinnchlorür und in der Wärme mit schwefels. Zinnoxydul einen gelbweißen käsigen Niederschlag. — Ammoniak, kohlens. Ammoniak und kohlens. Kali fällen weißes Oxydulhydrat, in einem Ueberschuß dieser Fällungsmittel nicht löslich. — Ein Ueberschuß von Kali dagegen löst das Hydrat zu einer Flüssigkeit, welche in der Hitze Oxydul, beim Eindampfen fast zur Trockne mit sehr überschüssigem Kalihydrat metallisches Zinn absetzt und zinns. Kali gelöst behält. — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors. Oxydul. — Oxalsäure fällt weißes oxals. Oxydul. — Aus Quecksilberchlorid fällt eine geringe Menge eines Zinnoxydulsalzes weißes Quecksilberchlorür, eine größere besonders beim Erwärmen metallisches Quecksilber. — Galläpfeltinctur giebt, wenn die Säure nicht zu sehr vorherrscht, reichliche hell-

gelbe Flocken. — Ferro- und Ferridcyankalium geben weiße, in Salzsäure lösliche Niederschläge. — Die nicht in Wasser löslichen Zinnoxydulsalze lösen sich, wofern sie nicht geglüht wurden, in Salzsäure, nicht in Salmiak.

B. *Zinnsesquioxydhydrat.* Sn^2O^3,xH^2O. — 1. Man kocht etwas überschüssiges wässriges Zinnchlorür mit frischgefälltem Eisen- oder Manganoxydhydrat, und wäscht das niederfallende Sesquioxydhydrat aus. Fuchs (*Kastn. Arch.* 23, 368). Es bleibt leicht Eisenoxydhydrat beigemengt. Berzelius. — In der Kälte wirkt das frischgefällte Eisenoxydhydrat viel langsamer als beim Kochen; getrocknetes Hydrat bedarf anhaltenden Siedens. Auch wenn das Zinnchlorür keine freie Säure hält, löst sich zu Anfang etwas Eisen auf, bevor die Fällung des Sesquioxyds erfolgt. Kocht man das Eisenoxydhydrat mit überschüssigem Zinnchlorür stark ein, so verschwindet der zuerst gebildete Niederschlag, erscheint aber bei Wasserzusatz wieder, doch ist dann das Sesquioxyd mit basischem Zinnchlorür gemengt. — Gepulverter Pyrolusit wirkt auch beim Kochen sehr langsam; kocht man aber fast bis zur Trockne ein, wobei kein Chlor, aber viel Salzsäure entweicht, und löst wieder in Wasser, so scheidet sich Sesquioxyd aus, mit Pyrolusit gemengt. Fuchs. — 2. Man mischt wässriges Zinnchlorür mit Eisenchlorid und schlägt aus dem Gemisch, wenn seine gelbe Farbe in grünlich übergegangen ist, durch nicht überschüssigen kohlens. Kalk bei gelinder Wärme das Hydrat nieder. Fuchs (*J. pr. Chem.* 5, 318). — 3. Man mischt eine mit Ammoniak möglichst neutralisirte Lösung des Zinnchlorürs im Ueberschuß mit der dunkelrothen Lösung des basischen Eisenchlorids und erwärmt das Gemisch in einer fast ganz damit gefüllten Flasche auf 60°. Hierbei fällt unter allmählicher Entfärbung der anfangs dunkelbraunen Flüssigkeit das Zinnsesquioxydhydrat eisenfrei nieder. Berzelius (*Pogg.* 28, 443). — Weiß, mit einem Stich ins Gelbliche. Fuchs. Der schleimige, schwer zu waschende Niederschlag trocknet zu gelben durchscheinenden Körnern aus. Bei abgehaltener Luft geglüht, wird das Hydrat schwarz. Es löst sich völlig in Ammoniak, ist also kein Gemenge von Oxyd und Oxydul, da sich letzteres nicht löst. Berzelius. — Giebt einen schönen Goldpurpur. Fuchs. — Vergl. Zinn und Zinn.

C. *Zinnsäurehydrate.* Zinnsäurehydrat tritt in zwei von Berzelius entdeckten isomeren Zuständen auf, welche mit Säuren und Basen zwei Reihen von Verbindungen bilden. a. Das durch Fällen von Zinnchloridlösung mit alkalischen Stoffen gebildete Hydrat hält die *a-Zinnsäure*, *gewöhnliche Zinnsäure*, *Zinnsäure*. — b. In dem aus Zinn durch Salpetersäure in der Hitze erzeugten Hydrat befindet sich die *b-Zinnsäure*, *anomale Zinnsäure*, *Metazinnsäure*. Ueber andere weniger genau untersuchte Zustände s. (c).

a. *Zinnsäurehydrat.* — 1. Man fällt Zinnchloridlösung durch nicht überschüssigen kohlens. Kalk oder Baryt. Der gewaschene Niederschlag röthet Lackmus. Fremy (*N. J. Pharm.* 1, 342; *Pogg.* 55, 519). — Bei der Fällung mit kohlens. Kali fällt zinns. Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird. — 2. Man fällt durch ein ätzendes Alkali und wäscht aus. Der gallertartige Niederschlag gleicht nach dem Trocknen Glasstücken, röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich etwas in Wasser. Berzelius. — 3. Man fällt zinns. Alkalien vorsichtig durch Säure. Fremy. — 4. Durch Kochen einer gehörig verdünnten Lösung von Zinnchlorid. H. Rose. — 5. Man digerirt Zinnchloridlösung mit Marmorstücken, bis die Kohlensäureentwicklung sehr langsam wird und vermischt mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction. Schiff (*Ann. Pharm.* 120, 47; *J. B.* 1861, 276). — 6. Flüssige a-Zinnsäure stellt Graham (*Compt. rend.* 59, 174; *J. B.* 1864, 178) dar durch Dialyse von Zinnchloridlösung nach Zusatz von Aetzkali oder von zinns. Natron nach Zusatz von Salzsäure. Die zuerst gebildete Gallerte wird mit dem allmählichen Austritt der Salze durch die geringe Menge des bleiben-

den Alkalis wieder flüssig; letzteres wird am besten nach Zusatz einiger Tropfen Jodlösung ebenfalls durch Dialyse entfernt.

Rasch ausgewaschen und lufttrocken hält das nach (1) dargestellte Hydrat 22,5 Proc. Wasser, FREMY, 22,73, WEBER (Rechn. für $3SnO^2,7H^2O$ = 21,88). Bei 140° hält es 7,4 Proc. Wasser und hat dann die Zusammensetzung des bei gleicher Temperatur getrockneten Hydrats von (b). FREMY. Das nach (1) dargestellte hält über Schwefelsäure getrocknet 12,45 Proc. Wasser, WEBER, das nach (3) dargestellte und im Vacuum getrocknete hält 11,2 Proc.. FREMY (Rechn. für $H^2.O^2.SnO$ = 10,72). Auch das bei 100° getrocknete, glasartige Hydrat hält nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 13, 146) und SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 168) auf 1 At. SnO^2 1 At. H^2O. — Bis zu 170° erhitzt, verliert das Hydrat noch an Gewicht; darüber erhitzt, nicht mehr. H. ROSE.

b. *Metazinnsäurehydrat.* — Man oxydirt Zinn vollständig durch mäßig starke Salpetersäure und wäscht das weiße Pulver mit Wasser aus, bis das Abfließende nicht mehr Lackmus röthet. BERZELIUS. Salpetersäure von spec. Gew. 1,2 verwandelt das Zinn in der Kälte in salpeters. Zinnoxydul, Zinnsäure und Metazinnsäure, welche durch beigemengtes metazinns. Zinnoxydul gelb gefärbt ist. Säure von 1,35 spec. Gew. giebt bei guter Abkühlung wenig Metazinnsäure, aber eine Lösung von salpeters. Zinnoxyd. Durch Verdünnen und Erhitzen geht die Zinnsäure in Metazinnsäure über. In der Wärme erhält man nur diese. WEBER. — Weißes Pulver von 4,933 spec. Gew.; röthet, noch so gut ausgesüßt, Lackmus, wiewohl es beim Glühen reines Wasser, ohne alle Salpetersäure oder Sauerstoff entwickelt. BERZELIUS. Ist, noch so lange ausgewaschen, salpetersäurehaltig, BARFOED, und hält, wenn aus käuflichem Zinn dargestellt, Spuren von Eisen- und Kupferoxyd. H. ROSE.

Das lufttrockne Hydrat hält nach WEBER 21,3 Proc. Wasser, das in einem (trocknen) Luftstrom getrocknete 19,5 Proc., FREMY, das bei 55° zu farblosen, durchscheinenden, zerreiblichen Stücken ausgetrocknete 19,36 Proc., THOMSON (*Ann. Phil.* 10, 149), Rechn. für $H^4.O^4.Sn$ = 19,36. — Das über Schwefelsäure, WEBER, oder im Vacuum, FREMY, getrocknete hält 11,3 Proc. Wasser (Rechn. für $H^2.O^2.SnO$ = 10,71). — Der bei 100° getrocknete hält nach SCHAFFNER 8 Proc., das bei 130° getrocknete 8,75, FREMY, das bei 140° getrocknete 7,9 Proc., FREMY (Rechn. für $4SnO^2,3H^2O$ = 8,26). — Das bei 150° getrocknete hält nach SCHAFFNER 5,20 (Rechn. für $2SnO^2,H^2O$ = 5,66). — Die Hydrate lassen sich selbst bei derselben Temperatur nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Das bei 100° getrocknete nimmt nach und nach Wasser aus der Luft auf, so daß die Zinnmenge in einem Jahre um 1 Proc. sinken kann. BARFOED.

Uebergang von Zinnsäure in Metazinnsäure. — 1. Beim Trocknen von Zinnsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, FREMY, BARFOED, oder im Vacuum, GRAHAM, oder selbst unter Wasser. BARFOED. Vergl. H. ROSE (*Pogg.* 75, 20). — 2. Durch Trocknen von Zinnsäurehydrat in höherer Temperatur. FREMY. — 3. GRAHAM's flüssige Zinnsäure geht durch Erhitzen in flüssige Metazinnsäure über. GRAHAM. — 4. Durch Kochen von Zinnchloridlösung mit Salpetersäure, bis die Salzsäure fast ganz ausgetrieben ist. H. ROSE. — 5. Durch langes Aussetzen einer Lösung von Zinnchlorür in Kalilauge an die Luft geht das Oxydul nach und nach in Oxyd über, aber in dem Maße, wie das Kalihydrat sich in kohlens. Kali verwandelt, scheidet

das Oxyd sich als Metazinnsäurehydrat aus. H. ROSE. — 6. Durch längeres Kochen von Zinnchloridlösung mit überschüssiger Salzsäure. H. ROSE. — 7. Eine Lösung von Zinnchlorid verwandelt sich freiwillig im Laufe von mehr als zwei Jahren in eine Lösung von Metazinnsäure. H. ROSE. — Diese Lösung soll nach ROSE die geringste Menge von Salzsäure halten, die zum Auflösen der Metazinnsäure nöthig ist, aber BARFOED erhielt Lösungen von Metazinnsäure in Salzsäure, welche auf 1 At. SnO^2 kaum 1 At. HCl hielten. — In verdünnten Lösungen geht die Veränderung schneller vor sich und läßt sich durch Ferrocyankaliumlösung verfolgen. LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* 77, 321; *J. B.* 1859, 199). — *Uebergang von Metazinnsäure in Zinnsäure.* Durch Behandeln von Metazinnsäurehydrat mit starker Salzsäure, LÖWENTHAL, und zwar ist die Umwandlung proportional der Temperatur, der Zeit und der angewandten Menge von Salzsäure; dagegen läßt sich das bei höherer Temperatur (100°) getrocknete Metazinnsäurehydrat weniger leicht in Zinnsäure umwandeln als das lufttrockne. BARFOED. — Nach KUBEL (*Graham-Otto's Lehrb.* 2, 3. Abth. 1860, 383) destillirt Zinnchlorid, wenn man Metazinnsäurehydrat in einem Strom trocknen Salzsäuregases erhitzt. — 2. Durch Erhitzen von Metazinnsäurehydrat mit sehr überschüssigem Kali- oder Natronhydrat entsteht zinns. Salz. MOBERG. H. ROSE. — Selbst in der Kälte geht metazinns. Kali, mit sehr concentrirter Kalilauge in Berührung, in einigen Tagen in zinns. Salz über. FREMY. — Nach H. ROSE dagegen geht in einer Lösung von Zinnchlorid, mit Kalilauge bis zum Wiederauflösen des Niederschlags versetzt, die Zinnsäure nach und nach in Metazinnsäure über.

Verbindungen der Zinnsäuren mit Säuren. — Zinnoxydsalze. Sie bilden sich 1. durch Aussetzen von Zinnoxydulsalzen an die Luft oder durch Versetzen derselben mit Chlor oder durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure; in Ermanglung hinreichender Säure fällt bei der Oxydation an der Luft oder mit Salpetersäure Zinnsäurehydrat oder ein basisches Salz nieder. — 2. Durch Auflösen des Zinnsäurehydrats in Säure. Es löst sich nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Salpetersäure und Schwefelsäure. — 3. Durch Behandeln irgend eines natürlichen oder künstlichen, mit Kali oder Natronhydrat geglühten und dadurch löslich gemachten Zinnoxyds mit Säuren (nur daß hier zugleich ein Kalisalz entsteht). — 4. Vgl. oben Uebergang von Metazinnsäure in Zinnsäure. — Die a-Zinnoxydsalze sind farblos oder gelblich; sie röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, stark Lackmus und schmecken sauer, metallisch und styptisch. Sie verlieren beim Glühen leicht ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie die Oxydulsalze. Beim Einkochen mit Salpetersäure setzen sie Metazinnoxydhydrat oder ein Salz desselben ab. Dasselbe erfolgt nach H. ROSE beim Kochen der stark mit Wasser verdünnten Lösung. — Zink und Kadmium fällt aus ihnen dendritisches Zinn. Eisen fällt das Zinn bloß unter den bei den Zinnoxydulsalzen angegebenen Umständen; Blei hört zu wirken auf, sobald es sich mit einer Schicht Zinn bedeckt hat. FISCHER. — Schwefelwasserstoff fällt aus stärkeren oder saureren frisch bereiteten Lösungen (von Zinnchlorid) ein schön und dauernd gelbes Gemenge von Zinnsulfid und Zinnsäurehydrat; in schwächeren oder weniger sauren Lösungen wird der Niederschlag mit der Zeit rothgelb oder orange. In sehr schwachen Lösungen ohne Ueberschuss von Säure ist der Niederschlag zu Anfang weiss, wird aber schnell gelb. Der Niederschlag löst sich klar in Schwefelammonium, Ammon, Kali

und Natron, auch in kohlens. Kali und Natron. Diese Lösungen halten 2-fach Schwefelzinn-Ammonium und a-zinns. Alkalien. In kohlens. Ammon sind die Schwefelwasserstoffniederschläge fast unlöslich, selbst in der Hitze. BARFOED. — Ammoniak fällt weißes voluminöses Hydrat, in nicht zu großen Ueberschuss von Ammoniak löslich. Später erfolgt ein starker Niederschlag. H. ROSE. Die Lösung des Niederschlags erfolgt leicht bei verdünnten, unvollständig bei concentrirten Zinnsalzlösungen. GMELIN. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Weinsäure bringt Ammoniak keinen Niederschlag hervor. H. ROSE. — Kali und Natron geben weiße Niederschläge, im Ueberschuß der Fällungsmittel leicht löslich. — Einfach kohlens. Kali fällt unter Aufbrausen einen voluminösen Niederschlag (nach FREMY zinns. Kali), sich im Ueberschuss derselben (nur bei ganz frischer Zinnchloridlösung, LÖWENTHAL) lösend, aber nach einigen Stehen wieder völlig ausscheidend. Der durch kohlens. Natron, ²/₃-gesättigtes kohlens. Ammon, und halbgesätt. kohlens. Kali gefällte Niederschlag löst sich nicht in deren Ueberschuß. — Kohlens. Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia fällen schon in der Kälte die Zinnoxydsalze, DEMARÇAY, H. ROSE; das hierdurch gefällte Hydrat ist frei von Alkali. FREMY. — Phosphors. Natron fällt aus schwach sauren Lösungen weisses voluminöses phosphors. Zinnoxyd, in einem grossen Ueberschuß von Salzsäure und einem sehr großen von phosphors. Natron löslich. — Beim Mischen von Zinnchloridlösung und Orthophosphorsäure erstarrt die Mischung nach einigen Tagen zur farblosen Gallerte. H. ROSE. — Arsenige Säure gibt nach einiger Zeit einen ziemlich reichlichen Niederschlag. — Ferrocyankalium bewirkt erst nach einiger Zeit weiße Trübung, hierauf Erstarren zu einer steifen, gelblichen, nicht in Salzsäure löslichen Gallerte, welche um so später entsteht, je verdünnter das Gemisch. Vergl. LÖWENTHAL (*J. pr. Chem.* 77, 321). — Bernsteins. Ammon fällt die Oxydsalze vollständig, GAHN u. BERZELIUS, Galläpfelaufguss fällt die freie Säure enthaltene Lösung nicht; der in neutralen Lösungen entstehende gallertartige Niederschlag löst sich leicht in überschüssiger Säure. LÖWENTHAL. — Schwefels. Natron und salpeters. Ammoniak fällen aus verdünnten, nicht zu sauren Lösungen alles Zinnoxyd. LÖWENTHAL. Auch durch verdünnte Schwefelsäure lassen sich die sehr verdünnten Lösungen vollständig fällen; ein Niederschlag erfolgt, wenn die Lösung auf 1 Th. Zinnchlorid mehr als 40 Th. Wasser hält. WEBER. — Essigs. Natron und ameisens. Kali geben beim Kochen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten oder beim Auswaschen mit kaltem Wasser wieder löst. LIEBIG. Phosphorwasserstoff fällt Zinnchloridlösung nicht, färbt sie aber gelb, H. ROSE; Jodkalium, Goldchlorid, Oxalsäure und Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung. Salpeters. Silberoxyd gibt einen in Ammoniak völlig löslichen Niederschlag. H. ROSE. Zinnchlorür färbt die Lösungen von Zinnsäure nicht. LÖWENTHAL. — Die nicht in Wasser löslichen Zinnoxydsalze lösen sich, wenn sie nicht geglüht wurden, in Salzsäure, nicht in wässrigem Salmiak.

Metazinnoxydsalze. — Metazinnsäurehydrat löst sich schwer in Säuren (gar nicht in Salpetersäure), aber nimmt einige Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, in sich auf. Die so mit Schwefelsäure erhaltene Verbindung tritt nach dem Abgießen der übrigen Säure an Wasser die aufgenommene Säure ab. Die mit Salzsäure erhaltene löst sich in Wasser. BERZELIUS. Die möglichst wenig Salzsäure haltende Lösung wird durch Salz-

säure gefällt, H. ROSE, auch die sehr saure Lösung wird gefällt. LÖWENTHAL. Um eine reine Lösung von Metazinnsäure zu erhalten, muß man das mit starker Salzsäure behandelte Hydrat (Erwärmen, wie H. ROSE vorschreibt, ist unnöthig) mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. auswaschen, weil diese Säure nicht die salzs. Metazinnsäure, wohl aber die aus diesen erstandene Zinnsäure löst, und dann erst in Wasser lösen. LÖWENTHAL, BARFOED. — Die so erhaltene Lösung wird durch Kochen zersetzt, indem sich das Zinnsäurehydrat vollständig ausscheidet, um so schneller, je verdünnter die Lösung ist und je weniger freie Säure sie hält. H. ROSE. — Kalilauge fällt weißes Metazinnsäurehydrat, in einem mäßigen Ueberschuß des Fällungsmittel löslich. In dieser Lösung bringt Weingeist einen starken Niederschlag von metazinnsaurem Kali hervor. Bei einem großen Ueberschuß von Kali scheidet sich wieder ein weißer Niederschlag von metazinns. Kali aus, der aber in Wasser löslich ist. H. ROSE. — Natron fällt die Metazinnsäurelösung vollständig, der weiße Niederschlag von metazinns. Natron ist unlöslich in Natron und in Weingeist, löslich in Wasser. Auch die mit Kali versetzte klare Lösung von Metazinnsäure wird von Natron gefällt. BARFOED. — Die Niederschläge, welche Ammoniak, kohlens. Kali und Natron hervorbringen, sind unlöslich oder kaum löslich im Ueberschuß der Fällungsmittel. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht. — Phosphorsäure giebt keinen, Arsensäure giebt nach 12 Stunden und wässrige arsenige Säure sogleich einen starken weißen Niederschlag. H. ROSE. — Mit Schwefelwasserstoff giebt die mehr oder weniger verdünnte Lösung einen anfangs weißen bis bräunlichgelben Niederschlag, der nach 24 bis 48 Stunden dunkelbraun wird. Der weiße Niederschlag besteht hauptsächlich aus Metazinnsäurehydrat. Der braune (ein Gemenge von Metazinnsäurehydrat und gewässertem Schwefelzinn) wird nicht vollständig durch Natron, noch durch Salzsäure gelöst, sondern läßt weiße Metazinnsäureverbindungen. In farblosem Schwefelammonium löst er sich nur schwierig. BARFOED. — Salpeters. Silberoxyd giebt einen weißen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber auszieht und Zinnoxyd zurückläßt. H. ROSE. BARFOED. Nach LÖWENTHAL löst Ammoniak den Niederschlag vollständig, wenn Silberlösung im Ueberschuß ist. — Der Niederschlag, welchen Ferrocyankalium in salzs. Metazinnsäure hervorbringt, besteht nur aus Metazinnsäurehydrat. LÖWENTHAL. — Galläpfelaufguß bringt nach einigen Stunden eine weißgelbe Fällung hervor. H. ROSE. — Verdünnte Schwefelsäure giebt auch in einer stark sauren Lösung von Metazinnsäure in Salzsäure einen starken Niederschlag, der aus Zinnsäure und Schwefelsäure besteht; die letztere kann durch Wasser, besonders warmes, ausgezogen werden. Wird der Niederschlag mit Salz- oder Salpetersäure erhitzt, so löst er sich bei Zusatz von Wasser. Die Lösungen setzen in der Ruhe nach einiger Zeit einen reichlichen Niederschlag ab. H. ROSE. — Schwefels. Kali und Natron geben reichliche, weiße, in Wasser unlösliche, in Salzsäure lösliche Niederschläge. Auch Chlorkalium, salpetersaures Kali, Chlorammonium (salpeters. Ammoniak, LÖWENTHAL) bringen Niederschläge hervor. Selbst eine klare Mischung von salzs. Metazinnsäure mit Kali (welche also viel Chlorkalium hält) wird durch Zusatz von (selbst sehr wenig ganz reinem, BARFOED) Chlorkalium trübe. H. ROSE. — Zinnchlorür färbt die Lösung gelb. LÖWENTHAL.

Verbindungen der Zinnsäure mit Basen. — Die Zinnsäuresalze halten meistens 1 At. Base auf 1 At. Säure. MOBERG (*Berz. Jahresber.* 22, 142), FREMY.

Die Alkalisalze sind krystallisirbar. FREMY. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus ihnen Zinnsäurehydrat ab. — Die Metazinnsäuresalze halten nach FREMY 1 At. Base auf 5 At. SnO^2. Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar. Nach WEBER findet dieser Unterschied in der Basicität zwischen Zinnsäure- und Metazinnsäureverbindungen nicht statt.

c. *Andere Zinnsäurehydrate.* — *α.* Durch Schmelzen von geglühter Zinnsäure mit kohlens. Alkali und Auswaschen der Masse mit Wasser bildet sich nach H. ROSE eine eigene Modification der Zinnsäure, welche in Salzsäure unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure fast unlöslich ist und welche nicht durch Schwefelammonium, wohl aber durch langes Behandeln mit starkem Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelzinn verwandelt wird. — *β.* Wenn man das Zinnsäurehydrat einige Stunden unter Wasser verweilen läßt, wird es in Salpetersäure unlöslich, bei Gegenwart von Chloralkalimetallen aber darin löslich; in Salzsäure und in kaustischem Kali löst sich diese Modification. Fügt man zu letzterer Lösung festes Kalihydrat, so scheidet sich ein amorphes Salz ab, welches auf 1 At. K^2O 2 At. SnO^2 hält. Zinnsäurehydrat giebt unter denselben Umständen ein kryst. Salz, das gleiche At. Kali und Zinnsäure hält. Das *β*-Hydrat entsteht auch durch halbstündiges Kochen von Metazinnsäurehydrat mit Salzsäure und Sättigen der überstehenden Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff. MUSCULUS. — *γ.* Bewahrt man das Zinnsäurehydrat mehrere Tage unter Wasser, so wird es in starker Salpetersäure und rauchender Salzsäure unlöslich. Bei Gegenwart von Chloralkalimetallen ist dieses Hydrat aber in den starken Säuren löslich und unterscheidet sich hierdurch von dem Metahydrate. In kaustischem Kali löst es sich nicht völlig. Die Lösung wird durch Salpetersäure gefällt, welches nicht mit der Lösung von *β* in Kali geschieht. Die kalische Lösung giebt mit festem Kalihydrat einen reichlichen Niederschlag von einem Salz, das auf 1 At. K^2O 3 At. SnO^2 hält. Kocht man das Metahydrat mit überschüssiger starker Kalilauge, so scheidet sich zuerst metazinns. Kali aus, dann das Kalisalz von *γ*, dann das von *β* und endlich krystallisches zinns. Kali. MUSCULUS.

Zinn und Kohlenstoff.

Kohlensaures Zinnoxydul. — Man füllt eine Flasche mit einer concentrirten Lösung von zweifach-kohlens. Natron, fügt festes Zinnchlorür hinzu und verkorkt, nachdem sich ein Theil der Kohlensäure entwickelt hat. Nach einigen Tagen hat sich ein schweres krystallisches Pulver abgeschieden. — Zersetzt sich sehr schnell, wird an der Luft gelb und unter der Lösung von zweifach-kohlens. Natron zuweilen schwarz. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 448; *J. B.* 1852, 326).

			DEVILLE.
2 SnO	268	85,90	86,2
CO^2	44	14,10	13,8
$2SnO,CO^2$	312	100,00	100,0

Zinn und Bor.

Borsaures Zinnoxydul. — Borax giebt mit Zinnchlorürlösung einen weißen Niederschlag, zu einer grauen Schlacke schmelzbar. WENZEL.

Zinn und Phosphor.

A. *Phosphorzinn.* — a. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Zinn, oder man schmelzt gleiche Theile Zinn und Phosphorglas zusammen, wobei sich zugleich phosphors. Zinnoxyd oder -Oxydul erzeugt. PELLETIER, LANDGREBE (*Schw.* 55, 104). — Auch kann man im Kohlentiegel dem einstündigen Gebläsefeuer aussetzen: 6 Th. Zinnfeile oder 8 Zinnoxyd mit 1 Kohle, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver und 5 Borsäure. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 180). — Silberweiß (bleifarbig, BERTHIER). Läßt sich mit dem Messer schneiden, dehnt sich unter dem Hammer aus, theilt sich jedoch dabei in Blättchen. — Enthält 13 bis 14 Proc. Phosphor, welcher beim Erhitzen verbrennt. PELLETIER. — b. Bei der Zersetzung des Zinnchlorid-Phosphorwasserstoffs durch Wasser reducirt das entweichende Phosphorwasserstoffgas das Zinnchlorid zu Chlorür, und fällt zugleich Phosphorzinn als gelbes Pulver, welches lange suspendirt bleibt und sich an der Luft leicht oxydirt. Bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet, zeigt es vor dem Löthrohr Phosphorflamme; in Wasserstoff geglüht, verliert es seinen Phosphor, welcher 55,43 bis 56,88 Proc. (Rechn. für SnP^6 = 56,77 Proc.) beträgt, und wird zu metallischem Zinn. H. ROSE (*Pogg.* 24, 326). — c. Man erhitzt fein vertheiltes Zinn im Phosphordampf; die Verbindung bildet eine vollkommen weiße, sehr theilbare und spröde Masse. Spec. Gew. 6,56. In Salzsäure leicht löslich; wird von Salpetersäure nicht angegriffen. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 1849, 301).

			SCHRÖTTER.
Sn	118	79,19	77,95
P	31	20,81	22,05
SnP	149	100,00	100,00

B. *Phosphorigsaures Zinnoxydul.* — Man fällt Zinnchlorürlösung durch phosphorigs. Ammoniak und wäscht den weißen Niederschlag, so lange das Waschwasser nach dem Kochen mit Salpetersäure Silberlösung trübt. Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Aufblähen, schmilzt ohne Erglimmen, entwickelt phosphorreichen Wasserstoff und giebt ein Sublimat von Phosphor. Es wird durch erwärmte Salpetersäure unter Gallertbildung leicht oxydirt und liefert beim Abdampfen und Glühen 109,54 Proc. phosphors. Zinnoxyd, worin 74,16 Oxyd und 35,38 Säure. Seine Lösung in Salzsäure wirkt auf viele Metalle kräftig reducirend. H. ROSE (*Pogg.* 9, 45).

			H. ROSE.
2 SnO	268	67,68	66,24
P^2O^3	110	27,78	27,44
H^2O	18	4,54	6,32
$Sn.O^2.PHO$	396	100,00	100,00

C. *Phosphorigsaures Zinnoxyd.* — Die wässrige Lösung des Zinnchlorids giebt mit phosphorigs. Ammoniak einen weißen Niederschlag, welcher zu einer glasigen spröden Masse austrocknet. Diese entwickelt beim Erhitzen Wasser, ohne alles Gas, weil sich das Zinnoxyd in Oxydul verwandelt, daher zeigt sich der Rückstand in Salzsäure löslich. Hiernach scheint der Niederschlag $2SnO^2,P^2O^3$ zu sein. H. ROSE (*Pogg.* 9, 47).

D. *Orthophosphorsaures Zinnoxydul.* — Durch Fällung der concentrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron mit neutraler Zinnchlorürlösung entsteht ein weißer, voluminöser, bald krystallisch werdender Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und selbst bei 100° unverändert bleibt. Beim umgekehrten Verfahren erhält man eine andere Verbindung, s. Zinn und Chlor. — Zerfällt beim Glühen in Phos-

phorsäure, Zinnsäure und metallisches Zinn. Lenssen (*Ann. Pharm.* 114, 113; *J. B.* 1860, 184).

			Lenssen.
5 SnO	670	65,30	65,30
2 P^2O^5	284	27,66	27,68
4 H^2O	72	7,04	
$5SnO,2P^2O^5,4H^2O$	1026	100,00	

E. *Phosphorsaures Zinnoxyd.* — Ueberschüssige Phosphorsäure giebt mit Zinnoxyd eine Verbindung $2SnO^2.P^2O^5.10H^2O$. Haeffely (*Phil. Mag.* [4] 10, 290; *J. B.* 1855, 395). — Die Unlöslichkeit des phosphors. Zinnoxyds in Salpetersäure benützt Reynoso (*J. pr. Chem.* 54, 261) und nach Ihm Reissig (*Ann. Pharm.* 98, 339) und Girard (*Compt. rend.* 54, 468) zur Bestimmung der Phosphorsäure in salpetersauren chlorfreien Lösungen.

Zinn und Schwefel.

A. *Zinnsulfür* oder *Einfach-Schwefelzinn.* *Zinnsulfuret.* — 1. Stanniol in feinen Streifen entzündet sich im Schwefeldampf. Winkelblech. — Bildet sich unter Erglühen, wenn man Schwefel mit über den Schmelzpunct erhitztem Zinn mengt. Da die so gebildete Masse noch freies Zinn hält, so muß sie gepulvert und mit frischem Schwefel bei abgehaltener Luft erhitzt werden. — 2. Durch Eintragen von gefälltem und getrocknetem Einfach-Schwefelzinn in geschmolzenes wasserfreies Zinnchlorür, so lange es noch aufgenommen wird. Nach dem Erkalten wird das Chlorzinn mit sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst und ein dunkelbraunes Pulver abgeschlämmt, bis Krystallblättchen von Einfach-Schwefelzinn bleiben. Schneider (*Pogg.* 95, 169; *J. B.* 1855, 396). — Trägt man Schwefel in geschmolzenes Zinnchlorür, so bilden sich nicht, wie Proust angab, Zinnchlorid und Zweifach-Schwefelzinn, sondern Zinnchlorid und Einfach-Schwefelzinn, das sich im Ueberschuß von Zinnchlorür löst und beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Schneider (*Pogg.* 127, 624; *J. B.* 1866, 225). — 3. Durch Trocknen von gewässertem Einfach-Schwefelzinn. — 4. Auf galvanischem Wege erhielt Becquerel Schwefelzinn in metallglänzenden, weißen Würfeln.

Nach (1) dunkelbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirbar; von 4,852 Karsten, 5,267 spec. Gew. P. Boullay; etwas zähe, nicht wohl zu pulvern, Berthier; viel strengflüssiger als Zinn. Nach (2) dünne, dunkelbleigraue metallglänzende Krystallblättchen, die sich fettig oder glimmerartig anfühlen, von dunkelschwarzbraunem Pulver und von 4,973 spec. Gew. Schneider. Nach (3) schwarzes Pulver.

Verwandelt in der Glühhitze Wasserstoff nur langsam in Schwefelwasserstoff, H. Rose, doch bleibt bei längerem Darüberleiten reines Zinn. Elsner (*J. pr. Chem.* 17, 233). — Zersetzt sich mit Phosphorwasserstoffgas bei gelinder Wärme in Schwefelwasserstoff, sublimirten Phosphor und zurückbleibendes Zinn. H. Rose (*Pogg.* 24, 335). — Liefert beim Schmelzen mit Cyankalium Zinn und Schwefelcyankalium. Liebig. — Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor in flüssiges Zinnchlorid und in eine Verbindung desselben mit Vierfach-Chlorschwefel (III, 133) zersetzt. H. Rose. — 1 At. Schwefelzinn, mit 1 At. trocknem kohlens. Natron im Kohlentiegel weiß geglüht, liefern $^1/_2$ At. Zinn, und eine graue Schlacke, welche Schwefelzinn, Schwefelnatrium und kohlens. Natron hält. Bei mehr kohlens. Natron werden höchstens $^3/_4$ des Zinns reducirt. Kohlens. Natron ohne Kohle zer-

setzt beim Glühen einen Theil des Schwefelzinns durch Oxydation des Metalls. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 169). — Heiße wässrige Salzsäure löst das amorphe Einfach-Schwefelzinn leichter als das krystallische unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. — Salpetersäure, selbst kochende, greift das nach (2) dargestellte nur schwierig an. Schneider. Kalilauge ist ohne Wirkung. Proust. — Das Schwefelzinn scheint mit Zinn nach allen Verhältnissen zusammenschmelzbar zu sein.

			J. Davy, Berzelius	Bergmann, Proust.
Sn	118	78,67	78,6	80
S	32	21,33	21,4	20
SnS	150	100,00	100,0	100

B. *Anderthalb-Schwefelzinn*, *Zinnsesquisulfuret*. — Durch schwaches Glühen eines innigen Gemenges von 3 Th. Einfach-Schwefelzinn und 1 Th. Schwefel in einer Retorte. 100 Th. Einfach-Schwefelzinn behalten hierbei 10,5 Th. Schwefel zurück. — Graugelb, metallglänzend. — Verliert, bei abgehaltener Luft stärker geglüht, $^1/_3$ seines Schwefels. — Giebt mit Kalilauge sich lösendes Zweifach-Schwefelzinnkalium nebst zinnsKali und zurückbleibendes Einfach-Schwefelzinn. Wird durch concentrirte Salzsäure in Zweifach-Schwefelzinn verwandelt, während sich $^1/_4$ [$^1/_2$?] des Zinns als Oxydul löst. Berzelius.

			Berzelius.
2 Sn	236	71,08	71
3 S	96	28,92	29
Sn^2S^3	232	100,00	100

C. *Zinnsulfid* oder *Zweifach-Schwefelzinn*. — *Musivgold*, *Aurum mosaicum s. musivum*. — Vgl. Woulfe (*Crell chem. J.* 1, 149); Bullion (*Crell Ann.* 1793, 1, 89); Pelletier (*Crell Ann.* 1797, 1, 46); Proust (*N. Gehl.* 1, 250).

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Schwefels mit Einfach-Chlorzinn-Salmiak, wobei die Hälfte des Zinns an den Schwefel tritt, und sich Zweifach-Chlorzinn-Salmiak verflüchtigt. Bei der Bereitung des Musivgoldes aus Zinn, Salmiak und Schwefel scheinen folgende 2 Vorgänge statt zu haben: Zuerst entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak eine Verbindung von Einfach-Chlorzinn mit Salmiak: $Sn + 4NH^4Cl = 2NH^4Cl,SnCl^2 + H^2 + 2NH^3$. Bei hierauf steigender Hitze entzieht der Schwefel die Hälfte des Zinns, während sich eine Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Salmiak neben freiem Salmiak verflüchtigt: $2(2NH^4Cl,SnCl^2) + S^2 = SnS^2 + 2NH^4Cl,SnCl^4 + 2NH^4Cl$. L. Gmelin. Andere nehmen dagegen an, daß die leicht verdampfbaren Körper durch ihre wärmebindende Fähigkeit die Zersetzung des Zweifach-Schwefelzinns hindern. Wird Zinnamalgam angewandt, so sublimirt zugleich Zinnober. — 2. Beim Erhitzen des Zinnoxyduls (wobei nach Proust Erglühen) oder -Oxyds mit Schwefel. — 3. Beim Erhitzen des Einfach-Schwefelzinns mit Zinnober, wobei das Quecksilber frei wird, Pelletier (diese Bildungsweise läugnet Proust); — oder mit Quecksilbersublimat, wobei sich zugleich Zweifach-Chlorzinn und Zinnober erzeugt, Woulfe; — oder mit Salmiak und Schwefel. — 4. Wenn Zinnchloriddampf mit Schwefelwasserstoff gemengt durch eine dunkelrothglühende Porzellanröhre geleitet wird.

Darstellung. a. Einfach-Chlorzinn und Schwefel, Proust; — b. Gleiche Theile gesiebte Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, Pelletier (giebt ein minder schönes Präparat, als e, Woulfe); — c. 4. Th. Zinnfeile, 3 Schwefel, 2 Salmiak, Woulfe; — d. Ein gepulvertes Amalgam aus 2 Th. Zinn und 2 Quecksilber, mit $1^1/_2$ Schwefel und 1 Salmiak, Thenard; — e. Ein desgleichen aus 12 Th. Zinn und 6 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 6 Salmiak (wobei $1^1/_2$ flüchtige Schwefelleber, $13^1/_4$ sublimirte Substanz und 16 schönes, meist sublimirtes Musivgold erhalten werden), Woulfe; — f. Ein desgleichen aus 12 Th. Zinn und 3 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 3 Salmiak; — g. 2 Th. Zinn-

oxydul und 1 Schwefel (liefert 2,4 Musivgold), PROUST; — h. 8 Th. Zinnoxyd, 7 Schwefel und 4 Salmiak, WOULFE; — i. 10 Th. Einfach-Schwefelzinn, 5 Schwefel und 4 Salmiak, WOULFE; — k. 5 Th. Einfach-Schwefelzinn, 1 Einfach-Chlorzinn und 2 Schwefel, WOULFE; — l. 5 Th. Einfach-Schwefelzinn und 8 Quecksilbersublimat (fällt sehr schön aus), WOULFE; — m. 1 Salmiak, 1 Schwefelblumen, 3 aus 2 Th. Zinn und 1 Th. Quecksilber heiss bereitetes Amalgam (*Arch. Pharm.* [2] 59, 200; *J. B.* 1849, 628); — n. Gewässertes Zweifach-Schwefelzinn (durch Verpuffen des Zinns mit Salpeter, Auflösen des Zinnoxyds in Salzsäure und Fällung mittelst Schwefelleberlösung erhalten). VAN MONS.

Man erhitzt eines dieser Gemenge oder Verbindungen in einer Retorte oder in einem lose verschlossenen Kolben im Sandbade, oder in einem umgestülpten Passauer Tiegel, dessen eigentliche Oeffnung mit einem Ziegelstein verschlossen ist, und in dessen nach oben gekehrtem Boden sich ein, mit Aludeln bedecktes, Loch befindet, WOULFE, zuerst einige Stunden lang gelinde, dann stärker, jedoch nicht ganz bis zum Glühen. — Der größere Theil des Musivgoldes befindet sich auf dem Boden des Gefäßes, der geringere, aber reinere und schönere sublimirt.

Eigenschaften. Goldfarbene, durchscheinende, feine Schuppen, oder sechseckige Blätter, fettig anzufühlen. Spec. Gew. 4,425, P. BOULLAY; 4,600. KARSTEN.

			J. DAVY.	BERZELIUS.
Sn	118	64,84	63,6	65
2 S	64	35,16	36,4	35
SnS^2	182	100,00	100,0	100

Zersetzungen. — 1. Durch Glühen in Einfach-Schwefelzinn und in Schwefel, wobei ein Theil des Zweifach-Schwefelzinns sehr schön sublimirt. Wirkte die Hitze nicht lange ein, so befindet sich zu unterst Einfach-Schwefelzinn, darüber eine dünne Lage Anderthalb-Schwefelzinn und oben unzersetztes Musivgold. BERZELIUS. Das von PROUST und früher auch von BERZELIUS bemerkte schwefligs. Gas zeigt sich nur bei Zutritt von Luft. GAY-LUSSAC, BERZELIUS. — 2. Durch kochende Salpetersalzsäure in Schwefelsäure und Zinnoxyd. Salzsäure und Salpetersäure für sich zeigen keine Einwirkung. — 3. Im Chlorgase zerfließt es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit, und erstarrt dann zu gelben Krystallen. H. ROSE. Auch mit Jod bildet es eine ähnliche Verbindung. SCHNEIDER. — In erhitztem wässrigen Kali (auch in kohlensaurem, unter Austreibung der Kohlensäure), löst sich das Musivgold zu zinnsaurem Kali und zu Zweifach-Schwefelzinnkalium. — Die Zersetzung durch Bleiglätte s. bei Bleioxyd.

D. *Gewässertes Einfach-Schwefelzinn.* — Der schwarzbraune Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffalkalien mit Zinnchlorürlösung erzeugen, wird mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen schwarz. — Verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Wasser und wenig Schwefel (?) in trocknes Einfach-Schwefelzinn. Verhält sich gegen Salzsäure wie das trockne Schwefelmetall. PROUST. Löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER. Löst sich kaum in Einfach-Schwefelammonium, leicht bei Zusatz von Schwefel.

E. *Gewässertes Anderthalb-Schwefelzinn.* — Scheidet sich bei Digestion einer gesättigten Lösung von Zweifach-Schwefelzinnkalium mit Zweifach-Schwefelzinn als leberbraunes Pulver ab. Verwandelt sich bei der Digestion mit Kalilauge in schwarzes Einfach-Schwefelzinn. BERZELIUS.

F. *Gewässertes Zweifach-Schwefelzinn* scheint nicht zu existiren. Der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in frisch bereiteten Lösungen von flüchtigem Zinnchlorid oder in einer frisch bereiteten Lösung von reinem Zinn in Salpetersalzsäure

erzeugt, ist vor dem Trocknen lichtgelb bis rothgelb und hält auf 118 Th. Zinn 50,22 Th. bis 61,92 Th. Schwefel. Je größer die Verdünnung, desto größer ist auch die Schwefelmenge, doch hängt diese auch von anderen Umständen ab. Der Niederschlag hält kein Chlor, aber Zinnsäurehydrat in wechselnden Mengen. Nach dem Trocknen bildet er dunkelbraune bis schwarze, spröde Stücke von glänzendem Bruch und in dünnen Schichten durchsichtig bräunlichroth. Leicht löslich in erwärmter verdünnter Salzsäure und in Natron (die Lösungen halten Zinnsäure). Beim Trocknen geht die Zinnsäure des Niederschlags, doch nur in geringer Menge, in Metazinnsäure über. Barfoed. — 2. Der Niederschlag, welchen eine Lösung von reiner salzsaurer Metazinnsäure (woraus die durch Einwirkung von Salzsäure gebildete Zinnsäure mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. ausgewaschen ist) mit Schwefelwasserstoff giebt, bildet sich namentlich in schwachen Lösungen sehr langsam, ist anfangs weiß und besteht hauptsächlich aus Metazinnsäurehydrat, welches nach und nach, doch immer nur theilweise, in Zweifach-Schwefelzinn umgewandelt und dabei braun wird. Der Niederschlag hält verhältnißmäßig wenig Schwefel (auf 118 Th. Zinn 17,22 bis 31,34 Th. Schwefel), er hält kein Chlor. Mit Natron behandelt liefert er einen weißen Rückstand von Metazinnsäurehydrat und eine Lösung von Zweifach-Schwefelzinn-Natrium, mit Salzsäure giebt er Schwefelwasserstoff und einen weißen Rückstand von salzsaurer Metazinnsäure, der sich erst nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs in Wasser, nicht in Salzsäure löst. Schwefelammonium läßt ebenfalls einen weißen Rückstand, der sich nur sehr langsam löst. Barfoed.

G. *Zweifach-Schwefelzinn-Schwefelwasserstoff.* — Der Niederschlag, welchen Salzsäure oder Essigsäure in der Lösung von Zweifach-Schwefelzinn-Natrium hervorbringen, wobei sich nur wenig Schwefelwasserstoff entwickelt, bildet nach dem Trocknen fast bleigraue, metallglänzende Stücke, auf dem Bruche braun, muschlig, wachsglänzend. Beim Erhitzen ohne Zutritt der Luft läßt er matt goldgelbes Zweifach-Schwefelzinn. Die Verbindung hält Wasserstoff und auf 1 At. Zinn 3 At. Schwefel. Kühn (*Ann. Pharm.* 84, 110; *J. B.* 1852, 390).

			Kühn.
2 H	2	0,93	
Sn	118	54,63	55,7
3 S	96	44,44	45,0
$H^2.S^2.SnS$	216	100,00	100,7

Die Analyse bezieht sich auf ein aus $Na^4.S^4.Sn,12H^2O$ dargestelltes Product.

Das Zweifach-Schwefelzinn vereinigt sich mit basischen Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelzinnmetallen* oder *Sulfostannaten.* 1. Man löst den trocknen oder gewässerten Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen von Zinnoxyd oder denjenigen, welchen Säuren in Sulfostannaten hervorbringen, in wässrigen Schwefelwasserstoffalkalien oder Alkalien. Der gewässerte Niederschlag löst sich rascher als der trockne, bei welchem zur völligen Sättigung Siedhitze nöthig ist. Aus Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalimetallen wird Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen ausgetrieben. Bei Anwendung ätzender Alkalien mischt sich der Lösung zinnsaures Alkali bei. S. o. — 2. Durch Fällen eines schweren Metallsalzes mit wässrigem Zweifach-Schwefelzinnkalium. — Diejenigen dieser Schwefelsalze, welche ein Alkalimetall halten, werden durch Glühen bei abgehaltener Luft nicht zersetzt.

H. *Tetrathionsaures Zinnoxydul.* — Tetrathionsäure fällt Zinnchlorürlösung weiß. Fordos u. Gélis.

I. *Unterschwefligsaures Zinnoxydul?* — Wässrige schweflige Säure erzeugt mit Zinn Einfach-Schwefelzinn, als schwarzes Pulver, und aufgelöstes unterschwefligs. Zinnoxydul, aus welchem Säuren schwefligs. Gas entwickeln und Schwefel niederschlagen. Fourcroy u. Vauquelin. — Nach Berzelius, sowie nach Fordos u. Gélis, erhält man auf diese Weise, neben Einfach-Schwefelzinn, nur sehr wenig unterschwefligs., dagegen viel schwefligs. Zinnoxydul, und das Zinn verhält sich hierbei ganz wie das Kadmium (III, 66).

K. *Schwefligsaures Zinnoxydul.* — Schwefligs. Ammoniak fällt aus Zinnchlorür in der Kälte das meiste, beim Kochen alles Oxydul als weißes basisches Salz. Dieses tritt an kochendes Wasser allmählich alle Säure ab und wird zu wasserfreiem blaßgelben Zinnoxydul. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81).

L. *Unterschwefelsaures Zinnoxydul.* — Nur in Lösung bekannt. Setzt beim Concentriren im Vacuum Einfach-Schwefelzinn ab. Bouquet (*J. Pharm.* [3] 11, 459; *J. B.* 1847—48, 436).

M. *Schwefelsaures Zinnoxydul.* — a. *Basisch.* — Fällt beim Versetzen von b. mit etwas Alkali nieder. Berthollet.

b. *Einfach.* — 1. Durch Erhitzen von Einfach-Schwefelzinn mit Quecksilberoxyd erhält man das wasserfreie Salz, welches dunkle Glühhitze ohne Zersetzung erträgt. Berzelius. — 2. Man erhitzt Zinn mit nur wenig verdünntem Vitriolöl. — 3. Man löst Zinnoxydulhydrat in Schwefelsäure. — 4. Schwefelsäure schlägt aus salzsaurem Zinnoxydul ein weißes Pulver nieder. — Die Flüssigkeit von (3) und die Auflösung der Salzmasse (1), (2) und des weißen Pulvers von (4) giebt beim Erkalten Nadeln. A. Berthollet. Die heiß gesättigte Flüssigkeit von (3) giebt beim Erkalten perlglänzende Blätter von wasserfreiem Salz, in Wasser sehr leicht löslich. Bouquet. Die siedend gesättigte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, aber beim Verdunsten im Vacuum giebt sie mikroskopische Krystallkörner von wasserfreiem Salz. Marignac (*Ann. min.* [5] 12, 1; *J. B.* 1857, 222). — 1 Th. des Salzes löst sich in 5,3 Th. Wasser von 19°, in 5,5 Th. siedendem. Marignac. Die Lösung wird bald trübe, indem sich ein basisches Salz ausscheidet, aber auf Zusatz von wenig Schwefelsäure wieder klar. Bouquet. Beim Glühen bleibt Zinnoxyd. Gay-Lussac, Bouquet. Beim Glühen in Wasserstoff bleibt Zinn mit wenig Schwefelzinn. Arfvedson (*Pogg.* 1, 74).

N. *Schwefelsaures Zinnoxyd.* a. — 1. Man löst Zinnoxydhydrat in wässriger Schwefelsäure. — 2. Man erhitzt Zinn mit überschüssigem Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure und Schwefel entwickeln und Oxydsalz bleibt. Kraskowitz (*Pogg.* 35, 518) erhitzt 1 Th. granulirtes Zinn mit 3 Th. Vitriolöl in einem geräumigen eisernen Kessel; zuerst erfolgt gelindes Aufbrausen mit weißem Schaum, dann plötzlich heftige Entwicklung von, mit Schwefeldämpfen gemengtem schwefligs. Gas. so daß man, um das Uebersteigen zu verhüten, abkühlen muß. Nach beendigtem Aufwallen wird durch stärkeres Erhitzen das überschüssige Vitriolöl ausgetrieben, bis der Rückstand zerrieben und vom noch beigemengten metallischen Zinn befreit werden kann. — Die wässrige Lösung (1) giebt beim Kochen keinen Niederschlag. Berzelius. — Der durch verdünnte Schwefelsäure in möglichst concentrirter Zinnchloridlösung (vgl. Zinnoxydsalze) erzeugte Niederschlag hält nur 3,3 Proc. SO^3. Weber.

b. Das Metazinnsäurehydrat ist weder in verdünnter, noch in concentrirter Schwefelsäure löslich, nimmt jedoch unter Aufquellen etwas Säure in sich auf, welche ihm durch Wasser wieder entzogen werden kann. Berzelius. — Das wasserfreie Zinnoxyd bildet beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine syrupartige Masse, welche beim Verdünnen mit hinreichend Wasser alles Zinnoxyd fallen läßt. Beim Schmelzen mit saurem schwefels. Kali löst sich das Zinnoxyd, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser wieder vollständig ab. H. Rose. — Der aus salzs. Metazinnoxyd durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Niederschlag hält nur 2,3 Proc. SO^3. Weber.

O. *Schwefelkohlenstoff-Einfach-Schwefelzinn* und *Schwefelkohlenstoff-Zweifach-Schwefelzinn.* — Wässriges Schwefelkohlenstoffcalcium fällt Zinnoxydulsalze dunkelbraun und Zinnoxydsalze braungelb. Berzelius.

Zinn und Selen.

A. *Einfach-Selenzinn.* — 1. Zinn vereinigt sich mit Selen beim Erhitzen unter Feuerentwicklung. Berzelius. Auch bei Ueberschuß von Selen bildet sich Einfach-Selenzinn. Uelsmann (*Ann. Pharm.* 116, 122; *J. B.* 1860, 90). — 2. Durch Eintragen des fein gepulverten Selens in geschmolzenes wasserfreies Zinnchlorür und Erhitzen der Mischung, bis sie in dünnen Schichten klar erscheint, bilden sich flüchtiges Zinnchlorid und beim Erkalten krystallisirendes Einfach-Selenzinn. $2SnCl^2 + Se = SnSe + SnCl^4$. Die Krystalle werden durch verdünnte Salzsäure vom Zinnchlorür befreit. Schneider (*Pogg.* 127, 624; *J. B.* 1866, 226). — Auch das nach (1) dargestellte, gewöhnlich freies Zinn haltende Product reinigt Schneider durch Auflösen in geschmolzenem, wasserfreiem Zinnchlorür, Krystallisirenlassen und Ausziehen mit verdünnter Salzsäure. — 3. Beim Fällen von Zinnchlorürlösung durch Selenwasserstoff. Uelsmann.

Nach (1) hellgrau, metallglänzend, von großblättrig-krystallischem Bruch, leicht spaltbar; nach (2) stahlgraue, lebhaft metallglänzende Blätter und Prismen, wahrscheinlich mit Einfach-Schwefelzinn isomorph, von 5,24 spec. Gew. bei 15°; nach (3) dunkelbrauner, nach dem Trocknen fast schwarzer Niederschlag. — Schmilzt nicht im Glasrohr, läßt sich im Wasserstoffstrom ohne Zersetzung erhitzen, giebt bei Luftzutritt erhitzt (das krystallisirte langsam) Selendampf und Zinnsäure. Das nach (3) dargestellte löst sich leicht in Alkalien, nach (2) wird es von denselben selbst in der Siedhitze kaum angegriffen; beide lösen sich in Schwefel- und Selenalkalimetallen mit rother Farbe. Von siedender Salzsäure wird das Einfach-Selenzinn unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt. Das nach (2) dargestellte wird von concentrirter siedender Salpetersäure langsam in selenige Säure und Zinnsäure zersetzt und von Königswasser leicht gelöst. Mit Jod erhitzt giebt es Zweifach-Jodzinn und Zweifach-Selenzinn: $2SnSe + 4J = SnJ^4 + SnSe^2$; mit der doppelten Jodmenge Zweifach-Jodzinn und Selen: $SnSe + 4J = SnJ^4 + Se$; ähnlich verhält es sich gegen Brom. Schneider.

			Uelsmann (3).	Schneider (2).
Sn	118	59,78	60,50	60,2
Se	79,4	40,22		
SnSe	197,4	100,00		

B. *Zweifach-Selenzinn.* — 1. Durch Erhitzen von Zinn im Selendampf. Little (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 93). Diese Bildungsweise läugnet Schneider, auch nach Uelsmann erhält man so Einfach-Selenzinn. — 2. Man zerreibt 5 Th. Jod mit 8 bis 10 Th. reinem krystallisirtem Zinnjodid (dieses dient nur das Zerreiben des Jods zu erleichtern) zu einem gleichmäßigen dunkelgelben Pulver, setzt 4 Th. geschlämmtes Einfach-Selenzinn zu, mengt durch leises Reiben möglichst innig und fügt auf einmal unter schnellem Umrühren so viel Schwefelkohlenstoff zu, daß eine breiartige Masse entsteht. Aus dieser zieht eine größere Menge Schwefelkohlenstoff Zinnjodid leicht aus, während Zweifach-Selenzinn zurückbleibt. Schneider. — 3. Beim Fällen von Zinnchloridlösung mit Selenwasserstoff. Berzelius. — Zweifach-Selenzinn läßt sich nicht wie Musivgold darstellen. Schneider.

Nach (1) zinnweiße, metallglänzende, leicht schmelzende Masse von muschligem Bruche, von 5,133 spec. Gew., wird nicht durch Salzsäure angegriffen, durch Salpetersäure leicht zersetzt, durch Königswasser leicht gelöst. Little. — Nach (2) dun-

kelrothbraunes, undeutlich krystallisches Pulver, das sich bei 100° vorübergehend dunkler färbt, von 4,85 spec. Gew.; wird von Wasser und verdünnten Säuren nicht verändert, auch von kochender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen, beim Erhitzen mit Salpetersäure allmählich zersetzt, beim Erwärmen mit Königswasser leicht gelöst; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze mit schmutzig olivengrüner Farbe; die Lösung, in Wasser gegossen, scheidet rothes Selen ab, während schwefels. Zinnoxyd gelöst bleibt. — Von Kali, Natron und Ammon wird es schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen mit blutrother Farbe gelöst, Salzsäure fällt aus dieser Lösung schön dunkelrothes Selenzinn. — Mit Jod zusammengeschmolzen oder mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff behandelt giebt es Zinnjodid und Selen. Ebenso mit Brom. SCHNEIDER. — Nach (3) schimmernd dunkelgelbrother, nach dem Trocknen hellrothbrauner Niederschlag, welcher in Wasserstoff erhitzt die Hälfte des Selens verliert und sich in Alkalien und Schwefelalkalimetallen mit blutrother Farbe löst. Die Lösungen scheiden an der Luft bald Selen ab. UELSMANN.

			LITTLE (1).	SCHNEIDER (2).	UELSMANN (3).
Sn	118	42,63	43,71	42,68	43,95
2 Se	158,8	57,37			
$SnSe^2$	276,8	100,00			

C. *Selenigsaures Zinnoxyd.* — Weißes Pulver, nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich, und daraus durch Wasser fällbar; entwickelt in der Hitze erst Wasser, dann sämmtliche Säure. BERZELIUS.

Zinn und Jod.

A. *Zinnjodür* oder *Einfach-Jodzinn.* — 1. Beim Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Jod giebt Zinn (nicht nur Jodür, wie früher von GAY-LUSSAC, DAVY und RAMMELSBERG angenommen wurde, sondern) gleichzeitig Einfach- und Zweifach-Jodzinn, welche durch Sublimation getrennt werden können, indem das letztere sich bei 180° verflüchtigt, während das erstere der Rothglühhitze widersteht. Auch wenn man dem Gemenge feinzertheiltes Zinn zusetzt, erhält man bei erneuertem Erhitzen nur Jodür. HENRY (*Phil. Trans.* 1845, 363). — Nach PERSONNE (*Compt. rend.* 54, 216; *J. B.* 1862, 171) erhält man durch Erhitzen von Zinn mit Jod nur Jodid. — 2. Durch Wechselzersetzung der ziemlich concentrirten warmen Lösung von Einfach-Chlorzinn mit Jodkalium in geringem Ueberschuß, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 372), oder von Zinnchlorürlösung mit Jodwasserstoffsäure. PERSONNE. — 3. Eine wässrige Lösung von Zinnchlorür, mit einer geringeren Menge Jod versetzt, scheidet Zinnjodür ab, während die Lösung Zinnchlorid, Zinnchlorür und Zinnjodür enthält. HENRY. — 4. Durch Behandeln von pulverförmigem Zinn mit Jodwasserstoffsäure, PERSONNE, oder wenn man die ziemlich concentrirte Säure Tage lang mit Stanniolstreifen in gelindem Sieden erhält, oder wenn man das Zinn mit der Säure in zugeschmolzenen Glasröhren Stunden lang auf 120° oder höchstens 150° erhitzt. WÖHLER u. DÜNHAUPT (*Ann. Pharm.* 86, 374; *J. B.* 1853, 369). Nach eintägigem Erhitzen von Stanniol mit Jodamyl in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 180° fand sich in dem am schnellsten erkalteten Theil das Zinn mit glänzenden, gelbrothen Quadratoktaedern [wohl von Zweifach-Jodzinn], in dem am langsamsten erkalteten mit schwefelgelben Prismen bedeckt. WÖHLER u. DÜNHAUPT. — Gelbrothe Nadeln, welche sehr hartnäckig Wasser zurückhalten. PERSONNE. Schmilzt leicht (bei dunkler Rothglühhitze, PERSONNE) zu einer dunkelrothen Masse

von krystallischem Gefüge, HENRY, und destillirt bei der Temperatur des schmelzenden Glases als lebhaft rothe krystallische Masse, die ein scharlachrothes Pulver giebt. PERSONNE. — Läßt beim Erhitzen an der Luft neben Zinnoxyd eine Substanz, welche mit Wasser in Zinnoxyd und Jodwasserstoff zerfällt, BOULLAY, giebt nach HENRY Zinnoxyd und Zinnjodid. — Löst sich wenig in Wasser, aber ohne Zersetzung, HENRY; nach (2) löst es sich unzersetzt in Wasser, reichlicher in heißem; auch in Zinnchlorürlösung. Daher wird es aus diesem durch zu kleine Mengen von Jodkalium nicht gefällt. BOULLAY. Das destillirte zerfällt theilweise mit Wasser in Zinnoxyd und Jodwasserstoffsäure, welche die weitere Zersetzung hindert, löst sich in der Hitze in Lösungen von Chlor- und Jodalkalimetallen, so wie in verdünnter Salzsäure, sehr wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. PERSONNE.

			BOULLAY. (2)	HENRY. (1)	HENRY. (3)	PERSONNE. Destillirt.
Sn	118	31,72	32,01	33,3	31,67	32,06
J^2	254	68,28	67,99		67,78	68,27
SnJ^2	372	100,00	100,00		99,45	100,33

Beim Erhitzen von überschüssigem Zinn mit Jod und viel Wasser erhält man unter lebhafter Einwirkung und Oxydation des Zinns wässriges Hydriod, nur eine Spur Zinn haltend. GAY-LUSSAC.

B. *Zinnjodid* oder *Zweifach-Jodzinn*. — 1. Durch Erhitzen von Zinn mit Jod. Die Einwirkung fängt schon bei 50° an, PERSONNE, unter Geräusch und Feuererscheinung. GAY-LUSSAC. PERSONNE. Ein Ueberschuß von Zinn bleibt metallisch zurück. PERSONNE. Vergl. A. — 2. Läßt man Jod auf einen Ueberschuß von Zinn unter Schwefelkohlenstoff wirken, so bildet sich unter Wärmeentwicklung nur Zweifach-Jodzinn. PERSONNE. Zweckmäßig trägt man 4 Th. Jod allmählich und unter Abkühlen in ein verschließbares Gefäß mit 1 Th. Zinnfeile und 6 Th. Schwefelkohlenstoff und läßt die abgegossene gelbe Lösung verdunsten. SCHNEIDER (*Pogg.* 127, 624; *J. B.* 1866, 229). — 3. Durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Zinnchlorür und Zweifach-Jodkalium. — 4. Bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Einfach- oder Zweifach-Selenzinn. SCHNEIDER. — 5. Durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure. BERZELIUS. — 6. Beim Erhitzen von Zinnjodür an der Luft sublimirt Jodid, während Zinnoxyd zurückbleibt. HENRY. — 7. Eine concentrirte wässrige Lösung von Zinnchlorür mit der gleichen Menge Jod versetzt, scheidet Jodid ab. HENRY. — Nach (1) rothe krystallische Masse, aus welcher durch Umschmelzen deutliche Oktaeder [reguläre?] erhalten werden. Durch langsames Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung bilden sich modificirte Oktaeder; durch langsames Verdunsten der Lösung in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so wie nach (3) rothgelbe Krystallkrusten. Schmilzt bei 146°, erstarrt wieder bei 142°. Der Siedpunct konnte nicht bestimmt werden; jedoch zeigte das Thermometer in unmittelbarer Nähe der siedenden Oberfläche constant 295°. PERSONNE. Sublimirt bei 180°, HENRY, und zwar verdichtet sich der Dampf zu rothgelben, salmiakähnlichen Nadeln. PERSONNE. — Spec. Gew. 4,696. BOEDEKER. — 1 Th. Schwefelkohlenstoff löst bei mittlerer Temperatur 1,45 Th. Zinnjodid. SCHNEIDER. — Auch in Chloroform, wasserfreiem Weingeist, Aether und Benzol löst es sich und scheint mit den drei letzteren Verbindungen zu bilden. PERSONNE. Von Wasser wird es in Zinnoxyd und Jodwasserstoff zerlegt. GAY-LUSSAC, RAMMELSBERG,

Henry, Personne. — Verbindet sich nicht mit Jodalkalimetallen, aber in mehreren Verhältnissen mit Ammoniak. Scheint keine Oxyjodide zu bilden. Personne.

			Henry (1).	Personne (1).	Henry (6).	Henry (7).
Sn	118	18,85	19,19	18,89	19,06	19,98
J^4	508	81,15	79,99	80,70		79,30
SnJ^4	626	100,00	99,18	99,59		99,28

C. *Zinnoxyjodüre.* — Rothgelbe oder lichtgelbe Pulver, welche sich durch die Einwirkung von kaltem oder heißem Wasser auf wasserhaltiges Einfach-Jodzinn, leichter auf Einfach-Jodzinn-Kalium bilden. Durch viel Wasser zersetzen sie sich. Personne hat vier solche Verbindungen analysirt, deren Darstellungsweise Er nicht angiebt. — a. $SnO,3SnJ^2$ (gefunden 38,23 Proc. Sn, 60,40 J; Rechn. 37,76 und 60,96). — b. $2SnO,3SnJ^2$ (gef. 43,38 Proc. Sn; Rechn. 42,63). — c. SnO,SnJ^2 (gef. 46,93 Proc. Sn; Rechn. 46,64). — d. $2SnO,SnJ^2$ (gef. 54,40 Proc. Sn; Rechn. 55,31).

D. u. E. *Jodsaures Zinnoxydul* und *jodsaures Zinnoxyd.* — Jodsäure und jods. Kali geben sowohl mit Zinnchlorür-, als mit Zinnchloridlösung einen weißen Niederschlag. Pleischl. — Tropft man Zinnchlorürlösung in jods. Natron, so fällt weißes jods. Zinnoxydul nieder, welches aber in einigen Minuten, durch Freiwerden von Jod und Bildung von Zinnchlorid gelb, dann braun, endlich grau wird. Fügt man umgekehrt zu Zinnchlorür jods. Natron, so löst sich der sogleich entstehende weiße Niederschlag schnell wieder mit gelber Farbe auf, und bei mehr jods. Natron scheidet sich Jod aus. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 567).

F. *Jodschwefelzinn.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von 1 At. Musivgold mit 4 At. Jod bei Luftabschluß und langsam gesteigerter Temperatur bildet sich eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. Diese Masse läßt sich durch Erhitzen im Kohlensäurestrom zu einem dunkelgelben Sublimat von glänzenden Krystallen fast ganz unzersetzt verflüchtigen. Gleichzeitig bildet sich wenig krystallisirter Jodschwefel. — 2. Musivgold löst sich nicht, sorgfältig getrocknetes gefälltes Zweifach-Schwefelzinn langsam in einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, die Lösung giebt beim Verdampfen dieselben Krystalle. Auch das nach (1) dargestellte kann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden und bildet dann bisweilen ziemlich große, wahrscheinlich rhombische Krystalle von der Farbe des zweifach-chroms. Kalis. — Zersetzt sich mit concentrirter Salzsäure schon in der Kälte vollständig unter Abscheidung von Schwefel, während Zinn und Jod in Lösung treten; aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelzinn. — Aehnlich wirkt Königswasser. — Salpetersäure scheidet Schwefel, Jod und Zinnoxyd aus und hält etwas Zinnoxyd gelöst. — Kalilauge scheidet in der Kälte Zinnoxyd und Schwefel aus, während alles Jod gelöst wird. In kochender Kalilauge löst die Verbindung sich vollständig, aus der Lösung fällt Salzsäure gelbes Schwefelzinn. Aehnlich, aber langsamer, wirken kohlens. Natron und Ammoniak. — Nimmt in der Kälte trocknes Ammoniakgas reichlich auf und zerfällt dabei zu einem weißen Pulver. — Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erhitzen; Weingeist scheidet gelben pulverförmigen Schwefel ab, während Zinn und Jod, wohl als Zinnjodid, sich mit brauner Farbe auflösen. — Wasser zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen, in Zinnoxyd, Schwefel und Jodwasserstoffsäure. Schneider (*Pogg.* 111, 249; *J. B.* 1860, 186).

			Schneider.
Sn	118	17,10	17,21
2 S	64	9,28	9,20
4 J	508	73,62	73,67
SnS^2J^4	690	100,00	100,08

Zinn und Brom.

A. *Zinnbromür* oder *Einfach-Bromzinn*. — Durch Erhitzen von Zinn in gasförmiger Bromwasserstoffsäure, Balard, oder mit Einfach-Bromquecksilber. Löwig. Beim Erhitzen der Verbindung von Zweifach-Bromzinn mit Aether ($C^4H^{10}O,SnBr^4$) bilden sich hexagonale Säulen von Zinnbromür. Nicklès (*Compt. rend.* 52, 869; *J. B.* 1861, 200). — Grauweiß, glänzend, beim Erhitzen zu einem gelblichen Oel schmelzend. — Entwickelt beim Erhitzen an der Luft oder mit Salpeter Zweifach-Bromzinn, während Zinnoxyd bleibt.

Wässriges Zinnbromür. — 1. Durch Auflösen des Bromzinns in Wasser. — 2. Das Zinn löst sich unter Wasserstoffentwicklung sehr langsam in kalter, schneller in kochender wässriger Bromwasserstoffsäure. — Die farblose, Lackmus röthende Lösung wird beim Abdampfen gallertartig, ohne zu krystallisiren, und entwickelt bei weiterem Erhitzen Hydrobrom. Löwig.

B. *Zinnbromid* oder *Zweifach-Bromzinn*. — 1. Zinn verbrennt in Berührung mit Brom zu Zweifach-Bromzinn. Balard. — 2. Einfach-Bromzinn giebt mit Brom dieselbe Verbindung. Löwig. — 3. Durch Einwirkung von Brom auf Zinn unter Schwefelkohlenstoff. Personne. — Weiß, krystallisch, leicht schmelzbar und verdampfbar, an der Luft schwache weiße Nebel ausstoßend. Balard. Spec. Gew. des bei 39° geschmolzenen 3,322. Boedeker. — Schmilzt unter erhitztem Vitriolöl ohne merkliche Zersetzung zu öligen Tropfen. Entwickelt mit Salpetersäure in wenigen Augenblicken lebhafte Dämpfe von Brom. Löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung. Balard.

Wässriges Brom verwandelt Zinnoxydul unter Wärmeentwicklung in basisches Zinnbromid; auf Zinnoxyd wirkt Brom nicht ein. Balard.

C. *Bromsaures Zinnoxydul*. — Broms. Kali giebt mit Zinnchlorürlösung einen gelbweißen Niederschlag. Simon (*Repert.* 65, 207).

D. *Bromsaures Zinnoxyd*. — Wässrige Bromsäure löst auch nach Wochen nur wenig Zinnoxydhydrat. Das davon getrennte Hydrat, über Vitriolöl getrocknet, wird durchscheinend glasartig und verliert dann bei 180° 18 Proc. an Gewicht. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 87).

Zinn und Chlor.

A. *Zinnchlorür* oder *Einfach-Chlorzinn*. *Zinnbutter*. — 1. Durch allmähliches Erhitzen des Zinns oder Zinnamalgams mit Kalomel oder mit höchstens 2 Th. Quecksilbersublimat, unter Verflüchtigung des Quecksilbers. — 2. Durch Erhitzen von Zinn in Salzsäuregas, unter Freiwerden des Wasserstoffs. — 3. Durch Erhitzen des gewässerten Salzes in verschlossenen Gefäßen, wo, bei allmählich bis zum Rothglühen gesteigerter Hitze und gewechselter Vorlage, nach dem Wasser das Chlorzinn übergeht. Capitaine (*J. Pharm.* 25, 552) erhitzt käufliches Zinnsalz in einem geräumigen Tiegel gelinde, so lange es schäumt, gießt die Masse in einen kleinen Tiegel aus und destillirt sie, gröblich verkleinert, aus einer beschlagenen Glasretorte. Das zuerst übergehende Chlorzinn ist völlig rein, das zuletzt übergehende hält wenig Eisen, wovon es durch nochmalige Destillation befreit wird. — Durchscheinend, fast rein weiß (häufig grau), von Fettglanz und muschligem Bruche. Schmilzt bei 250° zu einer öligen Flüssigkeit, welche die Tiegel durchdringt und rissig macht. Bleibt

nach dem Schmelzen abgekühlt, lange flüssig, wird dann syrupartig und erstarrt. MARX. — Kocht nahe der Glühhitze, aber immer unter einiger Zersetzung. J. DAVY (*Schw.* 10, 321). CAPITAINE. Es entwickelt, bis zum starken Rothglühen erhitzt, Zinnchlorid, dann Zinnchlorür, und läßt eine schwarze glänzende Masse, welche sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür auflöst. A. VOGEL (*Schw.* 21, 66). Bis zum Kochen erhitzt, geht es in Gesellschaft von Zinnchlorid über und läßt gelbes, erdiges Zinnoxychlorür. CAPITAINE. — Es liefert, mit Schwefel erhitzt, Zinnchlorid und Schwefelzinn. — An der Luft, oder mit Salpeter, chlors. Kali oder Quecksilberoxyd erhitzt, entwickelt es Zweifach-Chlorzinn und läßt Zinnoxyd. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft ziemlich gut, zerfällt in drei Wochen ein wenig, löst sich aber noch völlig in Wasser. CAPITAINE.

			J. DAVY.
Sn	118	62,43	62,22
Cl^2	71	37,57	37,78
$SnCl^2$	189	100,00	100,00

B. *Gewässertes Zinnchlorür.* — a. *Mit 2 At. Wasser.* *Zinnsalz.* — 1. Zinnchlorür löst sich klar in [luftfreiem?] Wasser. CAPITAINE. Vgl. unten. — 2. Zinn löst sich sehr langsam in kalter, schneller in erwärmter Salzsäure, unter Wasserstoffentwicklung. Die aus überschüssigem Zinn mit kalter Säure bereitete Lösung hält noch auf 1 At. $SnCl^2$ 2 At. HCl, erst in der Hitze wird alle Salzsäure zu Zinnchlorür. NÖLLNER (*Ann. Pharm.* 115, 233). — Im Großen dienen Kupfergefäße, welche, so lange noch ungelöstes Zinn vorhanden, nicht angegriffen werden. NÖLLNER (*Ann. Pharm.* 63, 120; *J. B.* 1847 u. 1848, 437) empfiehlt gasförmige Salzsäure, wie sie sich aus den Retorten entwickelt, auf granulirtes Zinn einwirken zu lassen, und die so gebildete concentrirte Lösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Zinn zu verdampfen. — 3. Indem man gekörntes Zinn abwechselnd mit Salzsäure übergießt, dann nach Ablassen derselben der Luft darbietet, wieder mit der Salzsäure übergießt u. s. w., oxydirt sich das Zinn unter Wärmeentwicklung auf Kosten der Luft und löst sich viel rascher. BERARD. — Die Lösung, abgedampft und erkältet, liefert große wasserhelle monoklinische Säulen und Tafeln (und Oktaeder, DUMAS) von widrig metallischem Geschmack. ∞P, ∞P∞ bilden eine Zone, welche den säulenförmigen Habitus der Krystalle bedingt; außerdem —P, P$\breve{\infty}$, P und P2; häufig herrscht aber auch ∞P∞ vor und giebt den Krystallen tafelartigen Habitus. — ∞P : ∞P = *81°10′; ∞P∞ : —P = 133°55′; ∞P∞ : P$\breve{\infty}$ = 106°16′; ∞P∞ : P = *69°23′; ∞P∞ : P2 = 43°46′; ∞P : —P = 151°22′; ∞P : P = *141°34′; —P : —P = 111°32′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 83°4′; P : P = 86°15′; P2 : P2 = 114°43′; ∞P : P$\breve{\infty}$ = 138°40′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 1/2° ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 1; *J. B.* 1856, 394). — Die Krystalle verlieren das Wasser über Schwefelsäure im Vacuum. HENRY (*Phil. Trans.* 1845, 367). Sie sind nicht zerfließlich, MARIGNAC; schmelzen bei 37°,7 bis 40°,5 und krystallisiren sehr leicht beim Erkalten. PENNY (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 239; *J. B.* 1851, 356). Spec. Gew. der Krystalle bei 15°,5 = 2,710, das des geschmolzenen bei 37°,7 = 2,588. PENNY. — Bei 15° hält ein Liter der gesättigten Lösung 1333,0 Grm. $SnCl^2$ auf 494,0 Grm. Wasser und hat das spec. Gew. 1,827. MICHEL u. KRAFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 471). — Ueber das spec. Gew. der Lösung vergl. GERLACH (*Dingl. J.* 186, 131; *J. B.* 1867, 272). Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen Wasser und Salzsäure, welche etwas Zinn hält, und lassen Chlorzinn mit etwas Zinnoxydul. Kaltes Vitriolöl entwickelt daraus nur wenig Salzsäure; erhitztes entwickelt die Salzsäure neben etwas Chlorzinn, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff (die sich zum Theil zu Schwefel niederschlagen), und bildet schwefels. Zinnoxyd. A. VOGEL.

			Henry.	Penny. Geschmolzen.	Marignac.
Sn	118	52,44	52,36	52,36	52,07
2 Cl	71	31,56	30,88	31,53	
$2\ H^2O$	36	16,00	16,41	16,11	
$SnCl^2,2H^2O$	225	100,00	99,65	100,00	

Nach Berzelius halten die Krystalle nur 1 At. Wasser, nach Turner 3 At., nach Penny und Gerlach halten sowohl die gut ausgebildeten Krystalle als die gewöhnlichen nadelförmigen und die schuppigen, welche aus alter Lauge krystallisiren, 2 At. Wasser.

Die Krystalle geben mit einer gewissen Menge luftfreien Wassers eine klare, mit einer größeren Menge eine trübe Lösung, indem sich ein Oxychlorür ($SnO,SnCl^2,2H^2O$) ausscheidet. Auf Zusatz von Salzsäure, Weinsäure oder Salmiak löst Zinnchlorür sich klar. — Die Auflösung geschieht unter Kälteerzeugung. Wenn 700 Gran in 3 Unzen Wasser gelöst werden, sinkt die Temperatur von +14°,4 auf —2°,8. Henry. — Die Lösung absorbirt den Sauerstoff der Luft und trübt sich dabei unter Bildung von salzs. Zinnoxyd und Fällung von Zinnoxydul-Chlorzinn, falls sie keine überschüssige Salzsäure hält. Wohl so: $3SnCl^2 + O = SnCl^4 + SnCl^2.SnO$. Bei längerem Aussetzen an die Luft klärt sie sich wieder, um so langsamer, je concentrirter sie ist, unter gelber Färbung. Fischer (*Kastn. Arch.* 13, 225), Capitaine. — Nach Löwenthal (*J. pr. Chem.* 79, 473; *J. B.* 1860, 56) wirkt gewöhnlicher Sauerstoff beim Durchleiten auf Zinnchlorürlösung nicht oxydirend, auch nicht der in Wasser gelöste Sauerstoff; dagegen erfolgt die Oxydation leicht bei Gegenwart von auch nur geringen Mengen Chamäleon oder chroms. Kali. — Die mit Salzsäure versetzte Lösung trübt sich mit schwefliger Säure gelb, besonders beim Erwärmen, und giebt unter Zerstörung des Geruchs nach schwefliger Säure und Bildung von salzs. Zinnoxyd einen dunkelgelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn. Hering (*Ann. Pharm.* 29, 90). Wohl so: $6SnCl^2 + 2SO^2 + 8HCl = 5SnCl^4 + SnS^2 + 4H^2O$. — Nach Girardin (*Ann. Chim. Phys.* 61, 286) erfolgt, wenn der Salzsäure nur wenig schweflige Säure beigemischt ist, beim Auflösen von Zinnsalz zuerst gelbe Trübung, hierauf bei Wasserzusatz, unter Entwicklung von schwachem Geruch nach Hydrothion, ein gelbbrauner Niederschlag, welcher ein Gemenge von Schwefelzinn und Zinnoxyd ist. — Trithionsäure fällt aus der erwärmten Zinnlösung Schwefelzinn. Persoz. — Die Lösung reducirt, unter Umwandlung in Zinnoxydsalz, unterchlorige Säure zu Chlor, Balard; — Salpetersäure, wenn gleichzeitig Salzsäure vorhanden, zu Ammoniak: $8SnCl^2 + 18HCl + 2H.O.NO^2 = 7SnCl^4 + 2NH^4Cl,SnCl^4 + 2H^2O$, Scheurer-Kestner (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58; *J. B.* 1860, 184); — wenn keine freie Salzsäure vorhanden, unter sehr lebhafter Einwirkung zu Stickoxyd, aber nicht zu Ammoniak: $6SnCl^2 + 4H.O.NO^2 = 3SnCl^4 + 3SnO^2 + 4NO + 2H^2O$, Scheurer-Kestner; — Wolframsäure, auch die an ein Alkali gebundene, zu blauem Suboxyd; — Molybdänsäure zu blauem Oxyd; — Chromsäure zu Chromoxyd; — Mangansäure zu Manganoxydul; — Manganhyperoxydhydrat beim Kochen zu Manganoxydul, unter Fällung von Zinnsesquioxyd, Fuchs; — Arsensäure zu arseniger Säure (vergl. Schiff, *Ann. Pharm.* 120, 47), und diese bei längerer Digestion zu metallischem Arsen, Woulfe (*Crell chem. J.* 1, 155); — antimonige Säure zu Antimon, Woulfe; — basisch-salpeters. Wismuthoxyd zu schwarzem Suboxyd, A. Vogel; — rothes und braunes Bleihyperoxyd zu Chlorblei, A. Vogel; — Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen (unter Bildung von salzs. Zinnsesquioxyd); eben so Eisenoxydhydrat zu Eisenchlorür

unter Fällung von Zinnsesquioxyd, Fuchs; vergl. III, 108); — Kupferoxyd und dessen Salze zu Kupferchlorür; — Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür und -Chlorid und Cyanquecksilber zu Quecksilber, A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 78); — Silbersalze zu Metall; — mit Goldsalzen giebt die Zinnlösung, je nach den Umständen, einen braunen oder purpurnen Niederschlag. — Aus der mit viel Salzsäure versetzten Lösung fällt Kupfer metallisches Zinn als grauschwarzes Pulver, jedoch nur bei Zutritt von Luft oder beim Sieden. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 248).

Das Zinnchlorür vereinigt sich mit den Chloralkalimetallen. — Es geht nach Kuhlmann mit salpetriger, Untersalpeter- und Salpetersäure Verbindungen ein. — Es löst sich leicht in absolutem Weingeist. Capitaine.

b. *Mit 4 At. Wasser.* — Zinnoxydulhydrat löst sich in Zinnchloridlösung. Löst man 1 At. Oxydul in 1 At. wässrigem Zinnchlorid von 1,800 spec. Gew. unter Erwärmen, so erhält man eine dicke, schwierig fließende Flüssigkeit, welche, durch Eis abgekühlt, zerfließliche Nadeln abscheidet. Durch Zusatz von mehr Zinnoxydul erstarrt das Ganze und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt Krystalle von *a*. Die in beiden Fällen stattfindenden Wirkungen sind: $2SnO + 2SnCl^4 = 2SnCl^2 + SnCl^4,SnO^2$ und $2SnO + SnCl^4 = 2SnCl^4 + SnO^2$. Scheurer-Kestner. — Gerlach (*Dingl.* 186, 131; *J. B.* 1867, 272) vermochte dieses Hydrat nach dem angegebenen Verfahren nicht darzustellen.

			Scheurer-Kestner.
Sn	118	45,22	44,98
2 Cl	71	27,20	27,70
4 H^2O	72	27,58	27,32
$SnCl^2,4H^2O$	261	100,00	100,00

C. *Gewässertes Zinnoxychlorür.* — Durch Fällen von Zinnchlorür mit einer unzureichenden Menge von Kali. — Weißes Pulver. Proust. — In der Rothglühhitze liefert es Wasser, welches Salzsäure und Zinnchlorür enthält, ein Sublimat von Einfach-Chlorzinn und als Rückstand Zinnoxydul. Es braust mit concentrirter Salpetersäure stark auf, entwickelt mit Vitriolöl Salzsäuregas; in Salzsäure, Essigsäure und verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure löst es sich ohne Aufbrausen zu einem Oxydulsalze auf. J. Davy (*Schw.* 10, 325).

			J. Davy.
Sn	236	62,61	62,0
O	16	4,24	
2 Cl	71	18,83	
3 H^2O	54	14,32	
$SnO,SnCl^2,3H^2O$	377	100,00	

D. *Wässriges Anderthalb-Chlorzinn* oder *salzsaures Zinnsesquioxyd.* — Das Zinnsesquioxydhydrat löst sich leicht in Salzsäure. Fuchs. Es löst sich schwierig in kalter verdünnter Salzsäure, und sättigt concentrirte nur bei längerer Digestion in verschlossenen Gefäßen. Berzelius. Die Lösung schmeckt rein zusammenziehend, giebt mit Schwefelwasserstoff einen heller braunen Niederschlag, als das Oxydulsalz, und mit Goldlösung einen besonders schönen Purpur. Fuchs.

E. *Zinnchlorid* oder *Zweifach-Chlorzinn.* — a. *Wasserfreies. Spiritus fumans Libavii.* — *Bildung.* 1. Stanniol entzündet sich im Chlorgase nach einiger Zeit und verbrennt unter rothem Funkensprühen zu Zinnchlorid. — 2. Auch Zinnchlorür verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas. — 3. Zinn, mit Quecksilberchlorid erhitzt, verflüchtigt sich als Zweifach-Chlorzinn. — 4. Zinnchlorür erzeugt beim Erhitzen mit Schwefel oder Selen Einfach-Schwefel- oder -Selenzinn und geht in Zinnchlorid über. — *Dar-*

stellung. 1. Man leitet trocknes Chlor langsam über Stanniol oder schmelzendes Zinn und reinigt das Destillat durch Schütteln mit Zinnfeile und Rectificiren. Bei raschem Chlorstrom zeigt sich, wenn das Gasleitungsrohr in das schmelzende Metall taucht, eine prachtvolle Feuererscheinung. S. M. Jörgensen. — 2. Man destillirt Kochsalz mit schwefels. Zinnoxyd, v. Kraskowitz (*Pogg.* 35, 518), oder 3. conc. salzs. Zinnoxyd mit Vitriolöl. J. Davy. Durch Rectificiren mit 2 bis 4 Th. Vitriolöl ist das nach (2) Erhaltene von Eisen zu befreien.

Eigenschaften. Farblose dünne Flüssigkeit, noch nicht bei —29° gefrierend, welche einen Dampf von 9,1997 spec. Gew. liefert, Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 33, 385), und bei gewöhnlicher Temperatur weiße Nebel verbreitet. Spec. Gew. 2,2671 bei 0°, Pierre; 2,234 bei 15°. Gerlach. Siedet bei 767 Mm. bei 120°, Dumas; bei 753,1 Mm. bei 115°,4, Pierre; bei 752 Mm. bei 112°,5, Andrews. — Leitet nicht die Elektricität. — Löst in der Siedhitze reichliche Mengen rhombischen Schwefel (amorphen schwierig), gelben (nicht rothen) Phosphor, Jod, nicht aber Silicium, Tellur, Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, noch Metalloxyde oder -Chloride; mischt sich nach allen Verhältnissen mit Brom und Schwefelkohlenstoff. Gerardin (*Compt. rend.* 51, 1097; *J. B.* 1860, 186). — Wird durch Schwefelwasserstoff erst beim Erwärmen in Salzsäuregas und Zweifach-Schwefelzinn zersetzt. H. Rose (*Pogg.* 24, 339). — Entwickelt, mit Salpetersäure erhitzt, Chlor und Stickoxyd und läßt Zinnoxyd fallen. Gay-Lussac. Tritt an Quecksilber langsam Chlor ab, so daß Kalomel und Zinnchlorür entstehen. Dumas. — Zersetzt sich mit Weingeist unter Aetherbildung und Absatz von Zinnoxychlorür. Erhitzt sich stark mit Terpentinöl, bisweilen unter Entflammung desselben, und setzt Zinnoxyd ab. J. Davy. Wird nicht durch ölbildendes Gas zersetzt. Wöhler.

			Berzelius.	J. Davy.	Dumas.		Maß.	Spec. Gew.
Sn	118	45,38	45,05	42,1		Zinndampf	1	8,1530
4 Cl	142	54,62	55,06	57,9	54,47	Chlorgas	4	9,8006
$SnCl^4$	260	100,00	100,11	100,0		Zinnchloriddampf	2	8,9768

b. *Zweifach-gewässertes.* — Bleibt beim Trocknen von (c), Scheurer-Kestner, und (d), Lewy, über Schwefelsäure im Vacuum. Läßt sich nicht durch Vermischen von Zinnchlorid mit Wasser erhalten. Gerlach (vergl. c).

c. *Dreifach-gewässertes.* — 1. Durch Einwirkung feuchter Luft auf Zinnchlorid. Casselmann (*Ann. Pharm.* 83, 257; *J. B.* 1852, 392). — 1 At. Zinnchlorid mit 1 At. Wasser zusammengebracht, giebt unter starker Erhitzung Krystalle, während ²/₃ des Zinnchlorids unverändert bleiben; mit 2 At. Wasser erstarrt das Ganze noch heiß zu einer festen Masse, welche ¹/₃ des wasserfreien Chlorids einschließt; in 3 At. Wasser löst sich das Chlorid unter bis zum Sieden gehenden Erhitzung klar auf, bis zu 60° abgekühlt, scheidet die Flüssigkeit Krystalle ab, und bei vollständigem Erkalten erstarrt das Ganze; auch die Nebel und Efflorescenzen, welche Zinnchlorid in feuchter Luft bilden, sind dreifach-gewässertes Salz. Gerlach (*Dingl.* 178, 49; *J. B.* 1865, 237). — 2. Durch Oxydation von Zinnchlorür mit Salpetersäure oder chlors. Kali uud Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme erhält man zerfließliche Nadeln. Scheurer-Kestner. — 3. Durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in wässrigem Zinnchlorid oder durch Oxydation von Zinnchlorür mittelst Salpeter- oder Chromsäure und Abdampfen. Scheurer-Kestner. Nach Casselmann sind die Krystalle monoklinisch, bisweilen groß genug, um die Flächen $\infty P \grave{\infty}$, $\infty P\infty$, $P\infty$ und 0P erkennen zu lassen, Sandberger; sie schmelzen bei 80° und erstarren beim Erkalten wieder vollständig. Beim stärkeren Erhitzen entweichen Wasser und Salz-

säure, unlösliches Zinnoxyd bleibt zurück und das Destillat giebt dieselben Krystalle. Nach SCHEURER-KESTNER verlieren sie im Vacuum 1 At. Wasser.

b.			LEWY.	SCHEURER-KESTNER.
Sn	118	39,87	39,83	39,87
4 Cl	142	47,97	47,49	
2 H^2O	36	12,16		
$SnCl^4,2H^2O$	296	100,00		

c.			CASSELMANN. (1)	SCHEURER-KESTNER. (2)	(3)
Sn	118	37,58	37,35	36,65	37,05
4 Cl	142	45,22	44,12	44,38	
3 H^2O	54	17,20			
$SnCl^4,3H^2O$	314	100,00			

d. *Fünffach-gewässertes.* — 22 Th. Zinnchlorid erstarren mit 7 Th. Wasser zu einer farblosen, in der Wärme schmelzbaren Krystallmasse. ADET. Die Lösung von Zinnchlorid in Wasser giebt bei gelindem Abdampfen zerfließliche Krystalle. LEWY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 304). Dieselbe Verbindung erhält man aus einer mit Chlor gesättigten Lösung von Zinnchlorür. H. ROSE (*Pogg.* 75, 4). — Beim Mischen von 1 At. Zinnchlorid mit 4 At. Wasser erstarrt das Ganze unter 30° zu (wahrscheinlich) fünffach-gewässertem Salz mit erstarrter Mutterlauge. GERLACH. — Weiße, undurchsichtige, spitze monoklinische Krystalle. Basis mit zwei Hemipyramiden, bisweilen auch das Prisma der Grundform. COHEN bei GERLACH (*Dingl.* 178, 52). In der Wärme schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend. GERLACH. — Ueber das spec. Gew. der Lösung bei 15° s. GERLACH (*Dingl.* 178, 49; *J. B.* 1865, 239). — Verliert über Schwefelsäure im Vacuum 3 At. Wasser. LEWY.

e. *Achtfach-gewässertes.* — Scheidet sich in der Kälte aus verdünnter wässriger Zinnchloridlösung. Große, ganz wasserhelle, vollkommen durchsichtige, monoklinische Krystalle, denen des fünffach-gewässerten Salzes entsprechend, nur daß die Basis sehr klein, das Prisma aber stets vorhanden ist. COHEN. — Zerfließlicher als (d). GERLACH.

d.			LEWY.	H. ROSE.
Sn	118	33,71	33,72	33,50
4 Cl	142	40,58	39,58	39,74
5 H^2O	90	25,71		
$SnCl^4,5H^2O$	350	100,00		

e.			GERLACH.
Sn	118	29,21	
4 Cl	142	35,15	35,25
8 H^2O	144	35,64	
$SnCl^4,8H^2O$	404	100,00	

f. *Neunfach-gewässertes.* — Aus einer durch Behandeln von Zinnchlorür mit Salpetersalzsäure dargestellten Zinnchloridlösung erhielt NÖLLNER (*Zeitschr. Chem.* 1865, 445; *J. B.* 1865, 238) bei Winterkälte wasserhelle, rhombische, über 19° zerfließende Oktaeder.

F. *Wässriges salzsaures Zinnoxyd.* — a. *Salzsaures Zinnoxyd. Composition* der Färber. — 1. Man löst Zinnchlorid in Wasser. — 2. Man sättigt wässrige Zinnchlorürlösung mit Chlor. — 3. Man versetzt dieselbe mit eben so viel Salzsäure, wie sie enthält, und setzt sie längere Zeit der Luft aus, oder erwärmt sie mit nicht überschüssiger Salpetersäure. — 4. Man löst Zinn in Salpetersalzsäure, die nicht zu viel Salpetersäure hält. — Auch dient Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz, oder Salzsäure mit Salpeter. — Die unter Mitwirkung von Salpetersäure erhaltene Lösung hält immer noch Salpetersäure und setzt daher beim Kochen Metazinnoxydhydrat ab, BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 103); nach H. ROSE erfolgt dieses erst, wenn die Lösung ziemlich stark concentrirt ist. — Auch kann man Zinnoxydhydrat in Salzsäure lösen. — Durch Kochen der verdünnten Lösung wird Zinnoxydhydrat gefällt. H. ROSE. Auch sehr viel Wasser scheidet schon in der Kälte nach und nach chlorfreies Oxydhydrat ab. CASSELMANN. — Beim Abdampfen der Lösung verflüchtigen sich Salzsäure und Zinnchlorid. FREMY. Im Rückstande bleibt lösliches Oxy-

chlorid. CASSELMANN. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure hindert die Verflüchtigung des Zinnchlorids nicht. H. ROSE (*Berl. Akad. Ber.* 1858, 621; *J. B.* 1858, 184). Vergl. III, 109. — b. *Salzsaures Metazinnoxyd.* — Das durch Salpetersäure erzeugte Metazinnsäurehydrat löst sich nicht in selbst kochender concentrirter Salzsäure, aber zeigt sich durch deren Vermittlung, nach dem Abgießen der überschüssigen Säure (Auswaschen mit Salzsäure von spec. Gew. 1,1, BARFOED) und Austrocknen auf Fließpapier als eine weiche gelbe (weiße, BARFOED) Masse, in Wasser völlig löslich, jedoch so, daß die Auflösung selbst bei großer Verdünnung in der Siedhitze gerinnt (wenn sie concentrirter ist, wie Eiweiß) und auch beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag giebt, der sich nach dem Abgießen derselben wieder in Wasser löst. Bei der Destillation dieser Verbindung geht zuerst wässrige Salzsäure, dann Salzsäuregas, endlich (erst wenn der Rückstand fast trocken geworden, H. ROSE) Zinnchlorid über, und es bleibt trocknes Zinnoxyd. BERZELIUS. — Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entsteht sofort ein dicker Niederschlag, beim Destilliren geht dann nur Salzsäure und zuletzt Schwefelsäure über, während schwefels. Zinnoxyd bleibt. Auch nach Zusatz von Salpetersäure geht nur zuletzt eine geringe Menge Zinnchlorid über. H. ROSE. Durch wiederholten Zusatz von concentrirter Salzsäure und Destilliren läßt sich fast alles Zinn in Zinnchlorid überführen. LÖWENTHAL. Vergl. III, 110, oben. — Die wässrige Lösung erstarrt schon im Verlauf von 24 Stunden gallertartig, die Zersetzung wird durch etwas mehr freie Säure verspätet, durch Verdünnung mit Wasser beschleunigt. Der Niederschlag löst sich weder in Wasser, noch in schwacher Salzsäure, aber beim Schütteln mit starker Salzsäure und nachherigem Behandeln mit Wasser. BARFOED.

G. *Zinnoxychlorid, Zinnoxydul haltend.* — Das breiartige Metazinnsäurehydrat löst sich reichlich in erhitzter salzsäurehaltiger concentrirter Zinnchlorürlösung. Die bräunlichgelbe Flüssigkeit erstarrt bei niederer Temperatur zu einem Aggregat von gelblichen, lebhaft perlglänzenden Blättchen, welche schwer von anhängender Mutterlauge zu reinigen sind und sich nach einiger Zeit durch Zersetzung trüben. — Leicht löslich in Wasser und Weingeist, können sie nicht aus Wasser, wohl aber aus Weingeist umkrystallisirt werden; indeß zeigen die so bereiteten Krystalle keinen Perlglanz. In der wässrigen Lösung giebt Kalilauge einen im Ueberschuß unlöslichen Niederschlag. Uebrigens giebt die Lösung alle Reactionen des Zinnchlorürs und die des salzs. Metazinnoxyds. TSCHERMAK (*Wien. Akad. Ber.* 44, 2, 736; *J. B.* 1862, 169).

			TSCHERMAK.
8 Sn	944	53,98	53,8
14 Cl	497	28,41	29,1
8 O	128	7,32	
10 H^2O	180	10,29	10,0
$Sn^8Cl^{14}O^8,10H^2O$	1749	100,00	

H. *Zinnoxychloride, Zinnoxyd haltend.* — a. *Aus a-Zinnoxyd.* 1. Beim Abdampfen der durch Behandeln von Zinnchlorür mit Chlor erzeugten Zinnchloridlösung bei 50 bis 60° entweichen fortwährend Salzsäure und Zinnchlorid, der Rückstand ist selbst nach mehrmaligem Abdampfen, wobei stets Salzsäure entwickelt wird, vollständig in Wasser löslich. CASSELMANN. —

2. Durch Behandeln von 100 Th. krystallisirtem Zinnchlorür, in 50 Th. Wasser gelöst, mit Salpetersäure, welche 16 Th. wasserfreie Säure enthält, bildet sich eine syrupdicke Lösung, welche weder Ammoniak noch Salpetersäure hält. $6SnCl^2 + 4H.O.NO^2 = 3(SnO^2,SnCl^4) + 4NO + 2H^2O$. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 1). — 3. Durch Versetzen einer Lösung von 6 At. Zinnchlorür in seinem gleichen Gewicht Wasser mit 4 At. krystallisirter Chromsäure erhält man eine dicke, smaragdgrüne Flüssigkeit: $6SnCl^2 + 4CrO^3 = 3(SnO^2,SnCl^4) + 2Cr^2O^3$. Frisch gefälltes Chromoxydhydrat löst sich leicht in Zinnchloridlösung. SCHEURER-KESTNER. — 4. Durch Einwirkung von 2 At. chlors. Kali auf 6 At. gelöstes Zinnchlorür entsteht eine fast farblose Flüssigkeit, welcher durch kohlens. Baryt oder kohlens. Bleioxyd $^2/_3$ der Säure entzogen werden können, ohne daß sich Zinnoxyd ausscheidet. ORDWAY (*Sill. am. J.* [2] 23, 220; *J. B.* 1857, 223). — 5. Durch Lösen von 1 At. Zinnoxydulhydrat in einer Lösung von 1 At. Zinnchlorid, welche ein spec. Gew. von 1,8 hat, erhält man eine dicke, schwierig fließende Flüssigkeit: $2SnCl^4 + 2SnO = SnO^2,SnCl^4 + 2SnCl^2$. SCHEURER-KESTNER. — 6. Durch Lösen von Zinnoxydhydrat in nicht zu verdünnter Lösung von Zinnchlorid. Die klare filtrirte Flüssigkeit hielt in einem Fall 4, in einem anderen 5 At. SnO^2 auf 1 At. $SnCl^4$. Sie wird durch Wasser gefällt. Es giebt noch basischere, dann aber in Wasser unlösliche Verbindungen. WEBER (*Pogg.* 122, 368; *J. B.* 1864, 244). — b. *Aus Metazinnoxyd.* 1. Die Auflösung des salzs. Metazinnoxyds läßt beim Verdunsten neben Kalk und Schwefelsäure eine feste, vollkommen amorphe Masse, welche in wenig Wasser löslich ist, durch mehr gefällt wird. WEBER. — 2. Der durch überschüssige Salzsäure aus der Lösung von salzs. Metazinnoxyd gefällte Niederschlag läßt beim Abtrocknen auf einem Ziegelstein neben Schwefelsäure einen gelblichen amorphen Rückstand. WEBER. — 3. Mit Salzsäure ausgewaschenes salzs. Metazinnoxyd gab, zwischen Fließpapier abgepreßt, mit Wasser eine Lösung, welche auf 8 At. HCl 9 At. SnO^2 hielt (gef. 36,5 : 168,7; Rechn. 36,5 : 168,75). BARFOED.

	Nach b, 1.		WEBER.		Nach b, 2.		WEBER.
$SnCl^4$	260	32,50	31,3	$SnCl^4$	260	26,37	25,6
3 SnO^2	450	56,25	58,5	4 SnO^2	600	60,85	61,0
5 H^2O	90	11,25		7 H^2O	126	12,78	
$3SnO^2,SnCl^4,5H^2O$	800	100,00		$4SnO^2,SnCl^4,7H^2O$	986	100,00	

I. *Chlorsaures Zinnoxydul.* — Frisch gefälltes Zinnoxydulhydrat löst sich in wässriger Chlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich jedoch nach wenigen Minuten von selbst entmischt unter heftiger Detonation und Erwärmung. Nach der Zersetzung hält die rückständige Gallerte Zinnoxydhydrat, Zinnchlorid und viel freie Chlorsäure. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 30, 99).

Zinnchlorid läßt sich mit Phosphorchlorür mischen, doch bildet sich hierbei keine Verbindung. CASSELMANN.

J. *Zinnchlorid mit Phosphorchlorid.* — 1. Beim Zusammenbringen der Bestandtheile und Erhitzen in einer Retorte geht zwischen 120 und 130° Zinnchlorid, zwischen 140 und 160° Phosphorchlorid über, während die Verbindung zurückbleibt und zwischen 200 und 220° sublimirt. CASSELMANN. — 2. Beim Einwirken von Phosphorchlorid auf nicht überschüssiges Zinn. $3PCl^5 + Sn = SnCl^4,PCl^5 + 2PCl^3$. Man wendet 1 Th. Phosphorchlorid, 6 Th. feine Zinngranalien an, erwärmt anfangs gelinde bis zum Austreiben des Phosphorchlorürs, dann längere Zeit auf 170° bis das überschüssige

Phosphorchlorid verdampft ist und sublimirt bei 230°. BAUDRIMONT. — 3. Bei mäßigem Erhitzen eines Gemenges der Verbindung $SnCl^4,2SCl^4$ mit Phosphorchlorür in einem Strom trockner Salzsäure geht in die mit Kochsalz und Schnee abgekühlte Vorlage zuerst ein gelber Brei über, während eine weiße Substanz (a) zurückbleibt. Die gelbliche Masse giebt bei 100 bis 120° Halbchlorschwefel und läßt eine neue Menge von (a). Diese Substanz liefert zwischen 140 und 160° reines Phosphorchlorid, zwischen 200 und 220° sublimirt die krystallische Verbindung. $SnCl^4,2SCl^4 + 3PCl^3 = SnCl^4,PCl^5 + 2PCl^5 + S^2Cl^2$. — 3. Dieselbe Producte bilden sich, wenn Phosphorchlorid in einem Chlorstrome auf die Verbindung $SnCl^4,2SCl^4$ einwirkt. — Weißer fester Körper von eigenthümlichem, höchst durchdringenden Geruche, der bei ungefähr 200° (bei 220°, BAUDRIMONT) gasförmig wird und in lebhaft glänzenden, farblosen Krystallen sublimirt, jedoch selbst in hermetisch verschlossenen Gefäßen rasch wieder in ein amorphes Pulver zerfällt. An der Luft raucht die Substanz stark und zieht rasch Wasser an. Hierdurch entstehen zuerst farblose, klare, monoklinische Krystalle (mit den Flächen ∞P∞, ∞P und P, ERLENMEYER), wahrscheinlich ein Hydrat [Zinnchloridhydrat?]. Sie zerfließen sehr rasch. In mehr Wasser löst sich die Verbindung unter starker Erhitzung vollkommen zu Zinnchlorid, Salzsäure und Phosphorsäure und scheidet bald phosphors. Zinnoxyd ($2SnO^2,P^2O^5$, BAUDRIMONT) als steife Gallerte ab, um so reichlicher, je verdünnter die Lösung, doch nie vollständig. CASSELMANN (*Ann. Pharm.* 83, 257; *J. B.* 1852, 393). BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 43).

			CASSELMANN.	BAUDRIMONT.
Sn	118	25,19	25,48	25,07
9 Cl	319,5	68,19	68,10	67,97
P	31	6,62	6,38	
$SnCl^4,PCl^5$	468,5	100,00	99,96	

K. *Zinnchlorid mit Phosphoroxychlorid.* — 1. Durch Zusammenbringen der beiden Bestandtheile. Ist einer im größeren Ueberschuß vorhanden, so schießt die Verbindung in einzelnen größeren Krystallen an. — 2. Läßt man in verschlossenen Gefäßen Phosphoroxychlorid auf die Verbindung $SnCl^4,2SCl^4$ wirken, so löst sich alles zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher nach und nach Krystalle sich abscheiden. Ueber diesen bleibt eine gelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich SCl^4, welche sich jedoch beim Oeffnen der Gefäße sogleich zersetzt. — Schmilzt bei 58° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche, weit über den Schmelzpunct erhitzt, Tage lang selbst bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und dann plötzlich erstarrt. Siedet bei 180° und destillirt ohne Zersetzung. Raucht an der Luft, zieht Wasser an, bildet Krystalle von Zinnchloridhydrat und zerfließt dann zu einer Lösung von Zinnchlorid, Salzsäure und Phosphorsäure; eine größere Wassermenge bewirkt einen Niederschlag von phosphors. Zinnoxyd. CASSELMANN (*Ann. Pharm.* 91, 242; 98, 213; *J. B.* 1854, 360; 1856, 282).

			CASSELMANN.
Sn	118	28,18	27,72
P	31	7,53	7,74
7 Cl	248,5	60,38	60,66
O	16	3,91	
$SnCl^4,POCl^3$	413,5	100,00	

L. *Phosphorsaures Zinnoxydul mit Zinnchlorür.* — Eine ziemlich concentrirte Zinnchlorürlösung wird mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von phosphors. Natron versetzt. Die Zinnlösung muß im starken Ueberschuß vorhanden sein. Der schwere, körnige Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. — Wird nicht durch den atmosphärischen Sauerstoff verändert, durch Behandlung mit, selbst heißem, Wasser nicht zersetzt. Verliert bei 100° 1,4 Proc. Wasser. LENSSEN (*Ann. Pharm.* 114, 113; *J. B.* 1860, 183).

			LENSSEN.
4 SnO	536	69,70	70,00
P^2O^5	142	18,46	18,82
2 HCl	73	9,49	10,70
H^2O	18	2,35	
$Cl.Sn^2.O^3.PO,H^2O$	769	100,00	

M. *Chlorphosphorzinn.* — Der durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphor gebildete, durch Chlorcalcium getrocknete Phosphorwasserstoff bildet, in Zinnchlorid eingeleitet, eine gelbrothe, an der Luft rauchende Masse (s. N). Durch Abdestilliren im Wasserbade und Durchleiten von Kohlensäure erhält man ein an der Luft nicht mehr rauchendes Pulver von etwas dunklerer Farbe. Ob demnach N überhaupt eine Verbindung oder nur ein Gemenge von Chlorphosphorzinn mit Zinnchlorid darstellt, ist jedenfalls zweifelhaft. Die Zersetzung ist: $3SnCl^4 + 2PH^3 = Sn^3P^2Cl^6 + 6HCl$. MAHN (*Jenaer Zeitschr.* 5, 160).

			MAHN.
3 Sn	354	56,28	56,73
2 P	62	9,85	9,24
6 Cl	213	33,87	33,50
$Sn^3P^2Cl^6$	629	100,00	99,47

N. *Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff.* — Das Zinnchlorid verschluckt das leicht oder schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas ohne alle Zersetzung und verwandelt sich in einen gelben (gelbrothen, MAHN) festen Körper, der an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht. — Er entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, Salzsäuregas und sich sublimirenden Phosphor, und läßt Zinnchlorür. $2PH^3,3SnCl^4 = 3SnCl^2 + 6HCl + 2P$. H. ROSE. Zerfällt im Kohlensäurestrom auf 100° erhitzt in Salzsäuregas und Chlorphosphorzinn. MAHN. — Ammoniakgas färbt schon in der Kälte schwarz, und scheint, neben vielen andern Producten, auch Chlorzinn-Ammoniak zu bilden. — Wasser entwickelt daraus unter Aufbrausen schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und bildet, unter Fällung von Phosphorzinn (III, 114), Zinnchlorür und -Chlorid. Auch wässriges Kali, kohlens. Ammoniak oder Kali und Salzsäure entwickeln schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wässriges Ammoniak dagegen leichtentzündliches. H. ROSE (*Pogg.* 24, 159).

			H. ROSE.
2 PH^3	68	8,02	8,64
3 $SnCl^4$	780	91,98	91,36
$2PH^3,3SnCl^4$	848	100,00	100,00

O. *Zinnchlorid mit Zweifach-Schwefelzinn.* — $SnS^2,2SnCl^4$. — Das Zinnchlorid verschluckt, unter Bildung von salzsaurem Gas, reichlich trocknen Schwefelwasserstoff. $3SnCl^4 + 2H^2S = SnS^2,2SnCl^4 + 4HCl$. Die völlig gesättigte Flüssigkeit ist klar, gelblich oder röthlich und schwerer als Wasser.

Beim Erhitzen läßt sie Zinnsulfid, während Zinnchlorid verdampft. Wasser nimmt aus der Flüssigkeit letzteres auf und fällt 25,07 Proc. Zweifach-Schwefelzinn. (Rechn. 26,93 Proc.). DUMAS (*J. chim. méd.* 8, 748; *Schw.* 66, 409).

P. *Zinnchlorid mit Vierfach-Chlorschwefel.* — 1. Beim Einwirken von trocknem Chlor auf Musivgold bei gewöhnlicher Temperatur. H. ROSE (*Pogg.* 42, 517). In großer Kälte erhält man schönere Krystalle. CASSELMANN (*Ann. Pharm.* 83, 267; *J. B.* 1852, 392). — 2. Aus einem kalt gehaltenen Gemisch von Halb-Chlorschwefel mit Zinnchlorid, wobei die gebildeten Krystalle von im Halbchlorschwefel gelösten Schwefel schwierig zu trennen sind. H. ROSE. Wird dieses Gemisch in ein Glasrohr eingeschmolzen, so entstehen durch freiwillige Sublimation wohl ausgebildete Rhomboeder. CASSELMANN. — 3. Beim Einwirken von Chlor auf Einfach-Schwefelzinn. Hierbei bildet sich auch freies Zinnchlorid. $2SnS + 16Cl = SnCl^4 + SnCl^4,2SCl^4$. H. ROSE. — Große, gelbe, sublimirbare Krystalle, in der Sommerwärme zu einer gelben Flüssigkeit schmelzend, und in der Kälte wieder erstarrend. H. ROSE. Schon bei wenig über 40° zersetzen sie sich leicht unter lebhafter Chlorentwicklung, indem ein Gemenge von Chlorschwefel und Zinnchlorid überdestillirt, während ein erst (bei 110° bis 120° siedendes) Gemenge von Halbchlorschwefel und Zinnchlorid zurückbleibt. Beim Erkalten des zusammengefügten Apparats regenerirt die Verbindung sich zum großen Theil. Bei etwa 30° sublimirt sie fast ohne Zersetzung, leichter in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoff. Vollkommen rein erhält man sie durch Sublimiren bei gewöhnlicher Temperatur in eine durch Eis und Kochsalz abgekühlte Vorlage. CASSELMANN. — Raucht an der Luft stärker als Zinnchlorid. Die Krystalle lösen sich in verdünnter Salpetersäure allmählich vollständig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe; die Lösung hält Zinnoxyd und allen Schwefel als Schwefelsäure. Mit rauchender Salpetersäure geben sie eine weiße dicke Masse, die sich völlig in Wasser löst. — Sie geben mit Wasser eine durch ausgeschiedenen Schwefel milchige Lösung, nicht nach schwefliger Säure riechend, welche beim Kochen (bei der richtigen Wassermenge schon bei gewöhnlicher Temperatur, CASSELMANN) Zinnoxyd absetzt und dann Zinnchlorid, Schwefelsäure, unterschweflige Säure nnd Salzsäure hält. H. ROSE. — Zersetzt sich bei 0° langsam (in mehreren Wochen) durch allmähliches Zutreten feuchter Luft zu einer weißen, mit wässriger saurer Flüssigkeit imprägnirten Krystallmasse, welche sich in Wasser vollständig ohne Abscheidung von Schwefel löst. Die Lösung hält Zinnchlorid, Salzsäure und Schwefelsäure, keine unterschweflige noch schweflige Säure. CASSELMANN. — Wässriges Ammoniak scheidet aus den Krystallen Schwefel und einen Theil des Zinnoxyds ab, während es viel Zinnoxyd nebst unterschwefliger, Schwefel- und Salzsäure aufnimmt. — Die Krystalle absorbiren trocknes Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, bei deren Auflösung in Wasser alles Zinnoxyd nebst Schwefel in weißen Flocken zurückbleibt; das neutrale Filtrat wird nach einiger Zeit lackmusröthend, und hält unterschwefligs., schwefels. und salzs. Ammoniak. H. ROSE. — Mit Dreifach- und Fünffach-Chlorphosphor bildet die Verbindung Halb-Chlorschwefel, Phosphorchlorid und sublimirtes $SnCl^4,PCl^5$. In Phosphoroxychlorid löst sie sich; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von $SnCl^4,POCl^3$ ab. CASSELMANN.

			H. Rose.
Sn	118	19,40	19,82
2 S	64	10,53	11,38
12 Cl	426	70,07	68,19
$SnCl^4,2SCl^4$	608	100,00	99,39

Q. *Zinnoxychlorid mit Disulfuryloxychlorid?* — Zinnchlorid absorbirt reichlich und ohne Entwicklung schwefliger Säure die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, und erstarrt, völlig damit gesättigt, zu einer wasserhellen Masse. Sie löst sich in wenig Wasser klar, in mehr mit milchiger Trübung. Destillirt man diese Masse, so geht a ein farbloser Syrup über, zu einer wasserhellen spröden Masse erhärtend; es sublimirt sich b ein weißes Mehl in den Retortenhals, und es bleibt c ein ungeschmolzener Rückstand in der Retorte.

a. Die spröde Masse giebt mit Wasser eine sehr trübe Lösung, Zinnoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure haltend, unter Abscheidung weißer Flocken, mit schweren Oeltropfen gemengt; diese lösen sich nur langsam im Wasser, wie Disulfuryloxychlorid ($S^2O^5Cl^2$); die übrig bleibenden Flocken lösen sich leicht in Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure. Bisweilen hält die Verbindung weniger $SnOCl^2$ und löst sich dann mit geringer oder ohne Trübung in Wasser.

b. Das sublimirte Mehl ist ärmer an Disulfuryloxychlorid [daher wohl die reine Verbindung, nach gleichen Atomen] als a, und zeigt daher mit Wasser keine oder wenige Oeltropfen.

c. Der Rückstand in der Retorte hält nach hinreichendem Erhitzen blos Zinnoxyd mit Schwefelsäure. H. Rose (*Pogg.* 44, 320).

	a.		H. Rose.
4 Sn	472	24,93	25,07
10 S	320	16,90	17,18
18 Cl	639	33,66	33,96
29 O	464	24,51	
$4SnOCl^2,5S^2O^5Cl^2$	1895	100,00	

R. *Zinnchlorid mit Selenoxychlorid.* — Fügt man zu Zinnchlorid tropfenweise Selenoxychlorid, so erwärmt sich das Gemisch, und bei vorwaltendem Zinnchlorid scheiden sich zwei nicht mischbare Flüssigkeiten aus, von denen die untere, langsam erkaltet, nach kurzer Zeit zu einem Krystallaggregat erstarrt. Weiße, halbdurchsichtige, leicht schmelzbare, äußerst schnell zerfließliche, in Wasser völlig lösliche Krystalle. Weber (*Berlin. Akad. Ber.* 1865, 154; *J. B.* 1865, 143).

			Weber.
2 Se	158,8	26,79	26,63
2 O	32	5,40	
Sn	118	19,90	19,72
8 Cl	284	47,91	47,21
$2SeOCl^2,SnCl^4$	592,8	100,00	

S. *Zinnchlorobromide.* — Tröpfelt man Brom in abgekühltes trocknes Zinnchlorür, so verflüssigt sich das Ganze, indem Einwirkung unter Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung stattfindet; wenn alles Zinnchlorür verschwunden ist, sind auf 1 At. $SnCl^2$ genau 2 At. Brom verbraucht. Man erhält eine gelbe, stark rauchende, sehr schwere, und durch Wasser sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit, deren Siedpunct langsam und stetig von 130° bis 190° steigt. Ein Antheil von constantem Siedpunct läßt sich nicht erhalten. Die Producte mit niedrigerem Siedpunct sind reicher an Chlor, die mit höherem reicher an Brom. Ladenburg (*Ann. Pharm. Suppl.* 8, 60).

Bei 160 bis 170°.			Ladenburg.
Sn	118	33,81	34,75
2 Cl	71	20,34	19,46
2 Br	160	45,85	46,58
$SnCl^2Br^2$	349	100,00	100,79

Bei 170 bis 190°.			Ladenburg.
Sn	118	29,99	30,45
Cl	35,5	9,02	9,99
3 Br	240	60,99	60,59
$SnClBr^3$	393,5	100,00	101,03

T. *Zinnchlorojodür.* — Wässriges Zinnchlorür mit Jod versetzt, scheidet je nach der Jodmenge Einfach- oder Zweifach-Jodzinn ab; die Mutterlauge giebt beim Abdampfen und Erkälten strohgelbe seidenglänzende Krystalle von Zinnchlorojodür. — Wird durch Wasser sogleich zersetzt in niederfallendes Zinnjodür und sich lösendes Zinnchlorür. Henry (*Phil. Trans.* 1845, 363).

			Henry.
Sn	118	42,07	42,16
Cl	35,5	12,65	12,63
J	127	45,28	45,86
SnClJ	280,5	100,00	100,65

Zinn und Fluor.

A. *Zinnfluorür oder Einfach-Fluorzinn.* — Wässrige Flußsäure wirkt, selbst erwärmt, nicht merklich auf Zinn. — Die Lösung des Oxyduls in wässriger Flußsäure, bei abgehaltener Luft abgedampft, schießt in kleinen, weißen, sehr glänzenden Krystallen an, welche sehr sauer schmecken und sich leicht in Wasser auflösen. Gay-Lussac u. Thenard. Es sind süß-, dann herbschmeckende, undurchsichtige Säulen, die sich an der Luft leicht in Zinnoxyfluorid verwandeln. Berzelius (*Pogg.* 1, 34). Nach Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 37; *J. B.* 1856, 304) erhält man je nach der angewandten Menge von Flußsäure wasserfreies Zinnfluorür oder ein Fluorwasserstoff-Fluorzinn. Das Zinnfluorür krystallisirt nach Marignac in dünnen rhombischen Tafeln. Monoklinisch. Die sehr flächenreichen Krystalle sind tafelartig durch Vorwalten von 0P. Außerdem bilden das Orthopinakoid ∞P∞, die Hemiorthodomen P∞ und 2P∞ eine Zone; zwischen 0P und dem schwach entwickelten Prisma ∞P liegt einerseits die Hemipyramide —P, andererseits die Hemipyramiden 2P, P, ²/₃P. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *42°35′; 0P : ∞P∞ = *109°24′; 0P : 2P∞ = 56°5′; 0P : P∞ = 30°31′; 0P : —P = 129°38′; 0P : ∞P = 96°56′; 0P : 2P = 76°56′; 0P : P = 59°39′; 0P : ²/₃P = 46°48′; —P : —P (an der klinodiagonalen Polkante) = 87°26′; 2P : 2P (ebenso) = 47°47′; P : P (ebenso) = 71°49′; ²/₃P = ²/₃P (ebenso) = *93°36′; ∞P∞ : —P = 117°33′; ∞P∞ : P = 83°31′. Marignac (*Ann. min.* [5], 12, 20; *J. B.* 1857, 129). — Nach Unverdorben (*N. Tr.* 9, 1, 36) fällt Fluorammonium aus Zinnchlorürlösung flimmernde, metallglänzende Blättchen, in verdünntem Kali löslich. [Ammoniak haltend? Gmelin.]

			Fremy.	Marignac.
Sn	118	75,64	75,2	75,59
2 Fl	38	24,36	24,8	
$SnFl^2$	156	100,00	100,0	

B. *Wässriges Zinnfluorid.* — Wässrige Flußsäure bildet mit Zinnoxyd eine Auflösung, welche durch Abdampfen, unter Verlust von Flußsäure, zu einem unauflöslichen (basischen?) Salze wird. Gay-Lussac u. Thenard. Die Auflösung gerinnt in der Siedhitze gleich Eiweiß. Berzelius.

Zinn und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Zinnoxydul.* — 1. Sehr verdünnte Salpetersäure löst in der Kälte das Zinn als Oxydul auf, und zwar nicht unter Salpetergasentwicklung, sondern unter Bildung von Ammoniak. Proust. — 2. Durch Auflösen des Oxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure erhält man ein nicht mit salpeters. Ammoniak gemischtes Salz. Berzelius. — 3. Man fällt Zinnchlorür durch salpeters. Bleioxyd, und filtrirt vom Chlorblei ab. Die Lösung hält sich besser, wenn ihr überschüssiges salpeters. Bleioxyd beigemischt bleibt. Fischer (*Schw.* 56, 360). — Gelbe Auflösung, welche bei längerem Stehen etwas Oxydul (nach Berzelius gallertartiges Oxydhydrat) fallen läßt, beim Erhitzen mit frischer Salpetersäure aber alles Zinn als Metazinnsäurehydrat absetzt. Proust.

B. *Salpetersaures Zinnoxyd.* — Das Zinnoxydhydrat löst sich reichlich in Salpetersäure und neutralisirt sie vollständig. Die Auflösung schmeckt herb; war stärkere Säure angewandt, so schießt aus ihr ein Theil des Salzes in seidenglänzenden Schuppen an. — Sie läßt bei 50° fast alles Oxyd als ein Hydrat in gallertartigen Klumpen fallen, welches zu einer wasserhellen Masse eintrocknet, und sich wie Zinnoxydhydrat verhält, nur daß es, um sich wieder reichlich in Salpetersäure zu lösen, zuvor mit Ammoniak behandelt werden muß. Hält die Auflösung salpeters. Ammoniak, so zersetzt sie sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; hält sie dieses nicht, so läßt sie, besonders bei großer Verdünnung, Oxyd fallen, welches bei Zusatz von salpeters. Ammoniak wieder verschwindet. Berzelius. Vgl. Metazinnsäurehydrat (III, 109).

Das Metazinnoxydhydrat ist in Salpetersäure ganz unlöslich, selbst wenn es zuvor mit Ammoniak digerirt wird. Berzelius.

C. *Kohlensaures Zinnoxydul-Ammoniumoxyd.* — Zinnoxydulhydrat löst sich fast völlig in viel kochendem kohlens. Ammon. Wittstein (*Repert.* 63, 334). — Man füllt eine Flasche zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlens. Ammon, fügt einige Krystalle von Zinnchlorür hinzu, verschließt nach kurzer Zeit die Flasche und stellt sie umgekehrt unter Wasser. Nach 24 Stunden haben sich weiße, seidenglänzende (wahrscheinlich regelmäßige) hexagonale Prismen gebildet. — Wird durch kaltes Wasser und schon durch sehr schwache Wärme in Wasser, Ammoniak, Kohlensäure und schwarzes Zinnoxydul zersetzt. Bei plötzlichem Erhitzen bilden sich dieselben Producte, nur ist das Oxydul olivengrün. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 456; *J. B.* 1852, 334).

			Deville.
2 NH^3	34	6,72	6,50
2 SnO	268	52,96	53,90
3 CO^2	132	26,09	24,75
4 H^2O	72	14,23	14,85
$(NH^4)^2O,2SnO,3CO^2,3H^2O$	516	100,00	100,00

D. *Zinnsaures Ammoniumoxyd.* — 1. Zinnsäurehydrat löst sich in wässrigem Ammoniak. Die gesättigte Lösung, über Vitriolöl verdunstet, läßt eine gelbliche Gallerte. Moberg (*Dissert. chem. de stannatibus*, Helsingforss 1838). — 2. Wässriges zinns. Kali schlägt aus Salmiak zinns. Ammoniumoxyd nieder. Der gallertartige Niederschlag löst sich in reinem Wasser, wird aber durch Ammoniak wieder gefällt. Die wässrige Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten dickflüssig, bleibt aber klar. Berzelius. — Metazinnsäurehydrat löst sich nicht in Ammoniak.

			Moberg (1).
2 SnO^2	300	85,23	
$(NH^4)^2O$	52	14,77	14,35
$(NH^4)^2O,2SnO^2$	352	100,00	

E. *Zweifach-Schwefelzinnammonium.* — Durch Auflösen des Zinnoxydhydrats in wässrigem Schwefelwasserstoffammonium. Es entsteht hierbei kein zinns. Ammoniak. BERZELIUS. Aus der Lösung fällt Weingeist einen gelben, pulvrigen Niederschlag, in welchem nach und nach weiße Krystalle sich bilden. KÜHN.

Ueber die durch Einwirkung von Salzsäure (oder Chlorammonium) und Salpetersäure auf Zinn bei niedriger Temperatur erzeugten braunen oder rothen Lösungen, welche außer Zweifach-Chlorzinnammonium wahrscheinlich lösliche basische Zinnsesquioxydsalze enthalten, vergl. ORDWAY (*Sill. am. J.* [2] 23, 220; *J. B.* 1857, 222).

Stickoxyd vereinigt sich mit *Zinnchlorid* nach KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 116), nicht nach WEBER u. HAMPE, zu einer krystallischen, leicht sublimirbaren, durch Wasser zersetzbaren Verbindung. Vergl. G.

F. *Zinnchlorid mit salpetriger Säure.* — Durch Einwirkung von trocknem Untersalpetersäuredampf auf Zinnchlorid bildet sich eine citronengelbe, nicht krystallische Masse, welche beim Erhitzen in Zinnoxyd und (wahrscheinlich) die Verbindung von Zinnchlorid mit Stickstoffoxychlorür zerfällt. WEBER (*Pogg.* 118, 471; *J. B.* 1863, 164).

			WEBER.
N^2O^2	60	17,85	
O	16	4,77	3,8
Sn	118	35,12	33,9
4 Cl	142	42,26	38,85
$N^2O^3,SnCl^4$	336	100,00	

G. *Zinnchlorid mit Stickstoffoxychlorür.* — 1. Durch Einwirkung von sorgfältig getrocknetem Salpetersalzsäuredampf auf Zinnchlorid, bis die stattfindende Wärmeentwicklung aufhört und die Masse nicht mehr Dämpfe von Zinnchloridhydrat verbreitet. WEBER. Hierbei absorbirt das Zinnchlorid 50,29 Proc. Stickstoffoxychlorür (Rechn. 50,39). S. M. JÖRGENSEN (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 6, 1865. — 2. Durch Einwirkung von trocknem Untersalpetersäuredampf auf Zinnchlorid und Sublimiren des Products: $2N^2O^3 + 3SnCl^4 = 2(2NOCl,SnCl^4) + SnO^2$. HAMPE (*Ann. Pharm.* 126, 43; *J. B.* 1863, 166). — Hellgelbe, diamantglänzende, ohne Zersetzung flüchtige Oktaeder, WEBER, und Würfel. S. M. JÖRGENSEN. Raucht nicht an der Luft, zersetzt sich leicht durch die Feuchtigkeit derselben. WEBER, HAMPE Zersetzt sich mit Wasser, WEBER, unter heftiger Entwicklung von Stickoxyd. HAMPE. Greift Benzol und Chloroform, nicht aber Schwefelkohlenstoff an. Spec. Gew. 2,60. S. M. JÖRGENSEN.

				WEBER (1).	HAMPE (2).	WEBER (1, a).
2 NO	60	15,34		(18,2)		
2 Cl	71	18,16	54,48	53,45	54,34	54,35
4 Cl	142	36,32				
Sn	118	30,18		29,9	33,61	30,65
$2NOCl,SnCl^4$	391	100,00				

HAMPE giebt die Formel $2NOCl.3SnCl^4$, aber neue Analysen WEBER's (*Pogg.* 123, 347; *J. B.* 1864, 158), sowie synthetische Versuche von S. M. JÖRGENSEN stellten obige Zusammensetzung fest.

H. *Zinnjodid mit Ammoniak.* — a. Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Zinnjodid, in Schwefelkohlenstoff oder wasserfreiem Aether gelöst, erhielt PERSONNE (*Compt. rend.* 54, 218; *J. B.* 1862, 171) die Verbindungen $3NH^3,SnJ^4$ (Gef. 7,59 Proc. NH^3; Rechn. 7,53), $4NH^3,SnJ^4$ (Gef. 9,86 Proc. NH^3; Rechn. 9,83) und $6NH^3,SnJ^4$ (Gef. 14,15 Proc. NH^3; Rechn. 14,01). Ueber die Darstellung findet sich keine genauere Angabe. Die erste Verbindung ist gelb, die beiden andern weiß. Alle sind flüchtig und zersetzen sich mit Wasser in Zinnoxyd, Jodammonium und sich entwickelndes Ammoniak.

b. 100 Th. Jodzinn, durch Einwirkung von Jod auf Zinn dargestellt (also wohl Jodid), verschlucken unter Wärmeentwicklung und weißer Färbung 20,9 Th. Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 169).

			RAMMELSBERG.
$8\,NH^3$	136	17,85	17,29
SnJ^4	626	82,15	82,71
$8NH^3,SnJ^4$	762	100,00	100,00

RAMMELSBERG betrachtete das Jodzinn als Jodür und nahm daher die Formel $4NH^3,SnJ^2$ an.

I. *Einfach-Jodzinnammonium.* — 1. Man fällt ziemlich concentrirte Zinnchlorürlösung durch Jodammonium. P. BOULLAY. — 2. Man läßt Jod auf Zinnpulver in einer concentrirten Chlorammoniumlösung einwirken. PERSONNE. — Grünlichgelbe Nadeln, durch Wasser unter Abscheidung rothen Jodzinns zersetzbar. P. BOULLAY.

			BOULLAY.
NH^4J	145	28,05	29,02
SnJ^2	372	71,95	70,98
NH^4J,SnJ^2	517	100,00	100,00

			PERSONNE.
$2\,NH^3$	34	3,12	3,16
$2\,H$	2	0,18	
$2\,Sn$	236	21,70	21,70
$6\,J$	762	70,04	68,95
$3\,H^2O$	54	4,96	
$2NH^4J,2SnJ^2,3H^2O$	1088	100,00	

K. *Zweifach-Bromzinnammonium.* — $2NH^4Br,SnBr^4$. — Reguläre Oktaeder und Würfel. Spec. Gew. 3,505. TOPSÖE (*Tidsskr. f. Chem. og Phys.* (1869) 8, 326).

L. *Zinnchlorür mit Ammoniak.* — 1 At. Einfach-Chlorzinn absorbirt erst beim Erhitzen 1 At. Ammoniakgas. PERSOZ. Durch Uebersättigung von Zinnchlorürlösung mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Oxyduls, und Abdampfen im Vacuum erhält man Krystalle. BERZELIUS.

M. *Zinnchlorid mit Ammoniak.* — Libav's rauchender Geist verschluckt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. H. DAVY. Man muß die sich bildende feste Masse fleißig zerreiben, und wieder dem Ammoniakgas darbieten, wenn sie völlig damit gesättigt werden soll. H. ROSE. Die weiße Masse läßt sich (auch in Wasserstoff, H. ROSE) unzersetzt sublimiren, und verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft in weißen stechenden Nebeln. H. DAVY. Sie röthet, in Wasser gelöst, stark Lackmus. GROUVELLE. Nach der Sublimation ist sie krystallisch und etwas gelbweiß. — Sie wird beim Erhitzen mit Natrium unter lebhaftem violetten Feuer in Zinnkörner, Chlornatrium und Ammoniak zersetzt. Sie löst sich völlig in kaltem Wasser. GROUVELLE, H. ROSE. (Nur die nicht sublimirte mit Trübung). Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, läßt die unzersetzte Verbindung als ein Haufwerk von Krystallen, ohne Zersetzung sublimirbar. Wird aber die kalte Lösung (welche sich mit Ammoniak nicht trübt) erhitzt, oder einige Tage hingestellt, so setzt sie eine Gallerte ab. Auch Schwefelsäure giebt einen gallertartigen Niederschlag, in mehr Wasser löslich. Dasselbe Verhalten zeigt wässriges Zinnchlorid, zu dem wenig Ammoniak gefügt ist. H. ROSE. — In Salzsäure gelöst giebt die Verbindung Zweifach-Chlorzinnammonium. DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* 1861, 51). — Die Verbindung wird in Phosphorwasserstoffgas in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen wird sie unter Ammoniakentwicklung oberflächlich geröthet, vielleicht durch Bildung von etwas Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff. H. ROSE (*Pogg.* 24, 163).

			H. Rose. Sublimirt.	Nicht sublimirt.	Persoz.	Grouvelle.
2 NH^3	34	11,56	10,92	13,27	20,45	20,94
$SnCl^4$	260	88,44	89,08	86,73	79,55	79,06
$2NH^3,SnCl^4$	294	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die nicht sublimirte Verbindung giebt mehr Ammoniak, weil ihr freies anhängt. H. Rose. Nach Grouvelle und Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 44, 322) ist die Verbindung $4NH^3,SnCl^4$.

N. *Einfach-Chlorzinnsalmiak.* — a. Bleibt beim Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak, wobei sich Wasserstoff und Ammoniak entwickeln und läßt sich in höherer Temperatur sublimiren. Proust (*N. Gehl.* 1, 249), Berzelius. Luftbeständige, rhombische Krystalle, isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Das Makropinakoid $\infty P\bar{\infty}$, die Prismen ∞P, $\infty P\breve{2}$, das Brachypinakoid $\infty P\breve{\infty}$ bilden eine Zone; das Makrodoma $P\bar{\infty}$ bildet an den Enden der Hauptaxe eine Zuschärfung. $\infty P : \infty P = {}^*110^0 44'$; $\infty P\breve{2} : \infty P\breve{2}$ (an den Enden der Brachydiagonale) $= 71^0 48'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= {}^*83^0 45'$; $\infty P : P\bar{\infty} = 127^0 47'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 46' ab. Rammelsberg (*Handb. kryst. Chem.* 1855, 212; *Pogg.* 94, 510). — Die wässrige Lösung röthet Lackmus und trübt sich beim Kochen. Apjohn. Die regelmäßigen Oktaeder, welche Apjohn beobachtete, sind nicht dieses Salz, sondern der mit der Zeit daraus sich bildende Zweifach-Chlorzinnsalmiak. Rammelsberg (*Pogg.* 94, 507).

			Apjohn.
2 NH^4Cl	107	34,08	34,1
$SnCl^2$	189	60,19	60,3
H^2O	18	5,73	5,6
$2NH^4Cl,SnCl^2,H^2O$	314	100,00	100,0

Oder:			Rammelsberg.
2 NH^4	36	11,49	10,24
Sn	118	37,52	35,93
4 Cl	142	45,25	44,39
H^2O	18	5,74	
	314	100,00	

b. Zinnchlorür giebt mit Salmiak schöne büschelförmig gruppirte Nadeln, die luftbeständig sind, von Wasser aber zersetzt werden, und $4NH^4Cl, SnCl^2,3H^2O$ halten. Poggiale (*Compt rend.* 20, 1182).

O. *Zweifach-Chlorzinnsalmiak. Pinksalz.* — 1. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Zinnchlorid und Salmiak als weißes Pulver nieder; wird beim langsamen Verdunsten eines verdünnten Gemisches der beiden Lösungen in luftbeständigen kleinen regelmäßigen Oktaedern und Würfeloktaedern erhalten. Bolley (*Ann. Pharm.* 39, 100). Auch kann man die Lösung von 40 Th. Zinn in Salpetersalzsäure mit 35 Th. Salmiak bei 100^0 zur Trockne abdampfen, den 120 Th. betragenden, völlig getrockneten Rückstand in Wasser lösen und daraus krystallisiren lassen. Wittstein (*Repert.* 64, 7). — 2. Sublimirt in durchsichtigen Oktaedern bei der Darstellung des Musivgoldes mit Zinn, Salmiak und Schwefel, und läßt sich durch Lösen, Filtriren und Krystallisiren reinigen. Gmelin. — Die Krystalle knistern beim Erhitzen, entwickeln Zinnchlorid und sublimiren dann in weißen Blättchen. Wittstein. Spec. Gew. 2,390. S. M. Jörgensen. — Löst sich in 3 Th. Wasser von $14,5^0$; die concentrirte Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen; die verdünnte läßt dabei alles Zinnoxyd als Hydrat in weißen Flocken fallen. Bolley.

			Bolley.
2 NH^4	36	9,81	9,9
2 Cl	71	19,35	19,2
$SnCl^4$	260	70,84	70,9
$2NH^4Cl,SnCl^4$	367	100,00	100,0

P. *Zweifach-Fluorzinnammonium.* — a. Schwierig durch Behandeln von zinns. Ammoniumoxyd mit Flußsäure, leicht durch Zersetzung von

Zweifach-Fluorzinnsilber oder -Blei mit Salmiak oder schwefels. Ammoniumoxyd. Selten gut ausgebildete Krystalle. Hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. In den Combinationen herrscht R = 107°40′ vor; ∞R stumpft die Mittelecken ab, bleibt aber an einigen in der Regel aus. Die Formen sind Zwillinge, welche eine Fläche von R gemein haben; es kommen sowohl Berührungs- als Durchkreuzungszwillinge vor. Selten erscheint $^5/_3$ R = 86°34′. Marignac (*Ann. min.* [5]. 15, 224; *J. B.* 1859, 110).

b. Durch Zusatz von Ammoniak und Flußsäure zu der Lösung von a. — Schöne rhombische Prismen. Habitus säulenförmig durch ∞P; außerdem P$\breve{\infty}$ und untergeordnet und nicht immer vorhanden P$\bar{\infty}$. — ∞P : ∞P = 96°6′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = *88°22′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 82°17′; ∞P : P$\bar{\infty}$ = 124°4′; ∞P : P$\breve{\infty}$ = 61°21′; P$\bar{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 117°17′. Verliert schon unter 100° Fluorammonium. Die Lösung braust nicht mit kohlens. Ammon. Marignac.

a. Bei 100°.			Marignac.	b.			Marignac.
2 NH⁴	36	13,43		4 NH⁴	72	21,05	
Sn	118	44,03	44,02	Sn	118	34,50	34,33
6 Fl	114	42,54	42,19	8 Fl	152	44,45	46,24
2NH⁴Fl,SnFl⁴	268	100,00		4NH⁴Fl,SnFl⁴	342	100,00	

Q. *Salpetersaures Zinnoxyd-Ammoniak.* — Durch Vermittlung des salpeters. Ammoniaks wird die Löslichkeit des Zinnoxyds in Salpetersäure vergrößert; daher löst sich auch das Zinn leichter ohne Fällung in Salpetersäure, welche salpeters. Ammoniak enthält. Vergl. salpeters. Zinnoxyd, sowie *Ann. Chim.* 42, 218.

Zinn und Kalium.

A. *Zinnkalium.* — a. 7 Maß Zinnfeile vereinigen sich mit 2 Maß Kalium unter schwacher Lichtentwicklung zu einer Legirung, welche weniger weiß als Zinn, spröde, von feinkörnigem Bruche und leicht schmelzbar ist. — Oxydirt sich schnell an der Luft, braust mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren. — b. Bei mehr Kalium erhält man ein Gemisch, welches sich oft, besonders beim Pulvern, an der Luft entzündet. Gay-Lussac u. Thénard. — c. Durch Glühen des granulirten Zinns mit Weinstein oder von 100 Th. Zinnoxyd mit 60 durch Rösten verkohltem Weinstein und 8 Kienruß (16 Kienruß liefern einen Pyrophor) wird dem Zinn etwas Kalium mitgetheilt, so daß es in Wasser langsam Wasserstoffgas entwickelt. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200).

B. *Zinnoxydul-Kali.* — Das Zinnoxydulhydrat löst sich leicht in wässrigem Kali. Die Auflösung zerfällt, besonders beim Erhitzen, in krystallisirtes Zinn und in zinns. Kali. Proust. Zink reducirt aus ihr das Zinn in zarten Blättchen. Klaproth. Ist das wässrige Kali völlig mit Zinnoxydulhydrat gesättigt, so entzieht beim Verdunsten im Vacuum das Kali bei einer gewissen Concentration dem Zinnoxydulhydrat sein Wasser, womit das Oxydul seine Löslichkeit verliert und niederfällt. Fremy.

C. *Zinnsaures Kali.* — a. *Zinnsaures.* — *α. Einfach.* — 1. Durch Schmelzen von Zinnoxyd oder einem seiner Hydrate mit Kalihydrat oder kohlens. Kali. Unterbricht man das Schmelzen mit kohlens. Kali, ehe alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so durchbricht die sich im Innern entwickelnde Kohlensäure die erhärtende Oberfläche und macht sie höckerig. H. Rose. Die geschmolzene Masse pflegt überschüssiges Kali zu enthalten. — Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 278; *J. B.* 1859, 199) schmilzt 8 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, trägt 3 Th. Zinnoxyd (aus Zinn und Salpetersäure dargestellt) in Antheilen ein, erhitzt bis Kochen eintritt, dann nicht weiter, löst die erkaltete Masse in Wasser und bringt durch Einengen und Abkühlen zur Krystallisation. — Ordway (*Sill. am. J.* [2] 40, 173; *J. B.* 1865, 240) glüht Zinn mit Kalihydrat und Salpeter, fällt die wässrige Lösung mit dem gleichen Volum Weingeist von 0,840 spec. Gew., reinigt die hierbei abgeschiedene syrupsdicke Schicht durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist und verdampft endlich im Vacuum. — 2. Durch Auflösen des Zinnoxyds, des gewöhnlichen, Fremy

(*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 484), oder Metahydrats in erhitzter conc. Kalilauge. — Die mit Zinnoxydhydrat gesättigte Lösung liefert beim Verdunsten über Vitriolöl bis zu bedeutender Dicke, farblose (milchweiße, MARIGNAC), glänzende Säulen von ätzend alkalischem Geschmack, an der Luft nicht zerfließend, aber Kohlensäure anziehend. Leicht in kaltem und heißem Wasser löslich. MOBERG (*Dissert. chem. de stannatibus*, Helsingforss., 1838; *Berz. Jahresb.* 22, 142). Monoklinisch. Combinationen des Prismas ∞P, mit dem Ortho- und Klinopinakoid, der basischen Endfläche und dem Klinodoma P∞̀. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *76°30′; ∞P : 0P = *109°24′; ∞P∞ : 0P = 122°27′; P∞̀ : P∞̀ (oben) = *80°0′; P∞̀ : ∞P∞ = 110°10′. Ortho- und Klinopinakoid fehlen mitunter; bisweilen aber werden die Krystalle tafelartig durch Vorwalten von ∞P∞̀. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 277) dagegen beschreibt das Salz als hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Das Rhomboeder R = 75°6′ (Polkante) stumpft —½R die Polkanten, 0P die Polecken ab. — R : —½R (über der Polkante) = 127°33′; 0P : R = 113°44′; 0P : —½R (über R) = 48°41′; —½R : —½R = 98°51. Alle Angaben nur annähernd. Zwillinge haben R gemeinschaftlich, sind aber in der Richtung der darauf senkrechten Zwillingsaxe stark verkürzt. MARIGNAC. Auch MOBERG und ORDWAY nennen das Salz monoklinisch. — Spec. Gew. 3,197. ORDWAY. Die Krystalle röthen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. PROUST. 100 Th. Wasser lösen bei 10° 106,6 Th. Salz (spec. Gew. der Lösung = 1,618), bei 20° 110,5 Th. (spec. Gew. der Lösung = 1,627). ORDWAY. — Die Lösung wird durch fast alle löslichen Salze gefällt. FREMY. Durch verdünnte Säure kann ¾ des Kalis ohne Fällung gesättigt werden, aus der so behandelten Lösung fällt Weingeist metazinns. Kali. ORDWAY. — Aus der wässrigen Lösung fällt Blei alles Zinn. FISCHER (*Pogg.* 9, 263). — Kupfer mit Zinn in Berührung wird darin schön verzinnt. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 171). — Sehr wenig löslich in concentrirter Kalilauge. MARIGNAC. — Weingeist fällt aus der wässrigen Lösung das Salz *β*, BERZELIUS; er fällt unverändertes Salz *α*. ORDWAY.

			MOBERG.	FREMY.	MARIGNAC.
K^2O	94,2	31,64	31,88	30,05	32,12
SnO^2	150	50,27	49,00	47,40	49,54
3 H^2O	54	18,09	18,06		
$K^2.O^2.SnO,3H^2O$	298,2	100,00	98,94		

Nach FREMY hält das Salz 4 At. Wasser.

β. Saure Salze. — 1. Beim Fällen eines Zinnoxydsalzes durch kohlens. Kali fällt kalihaltendes Zinnoxydhydrat nieder, welches sich, nach Entfernung der salzigen Flüssigkeit, in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst, die durch kohlens. Kali gefällt wird. BERZELIUS. — 2. Beim Sättigen von zinns. Kali mit Zinnsäurehydrat und Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure bleibt ein amorpher durchsichtiger Rückstand, welcher auf 1 At. K^2O annähernd 5 At. SnO^2 hält (gefunden 77,91 Proc. SnO^2, 9,25 K^2O, 12,85 H^2O). WEBER (*Pogg.* 122, 364; *J. B.* 1864, 243). — 3. Versetzt man eine Lösung von zinns. Kali mit verdünnter Säure, so lange kein bleibender Niederschlag entsteht, und fällt mit Weingeist, so erhält man einen Niederschlag, welcher durch Auflösen in Wasser, erneuerte Fällung mit Weingeist und Auspressen gereinigt, nach dem Trocknen eine schwere, durchsichtige, gummiartige Masse darstellt, in welcher je nach den Umständen auf 1 At. K^2O 5 bis 17 At. SnO^2 vorhanden sind. ORDWAY.

b. *Metazinnsaures.* — Metazinnsäure bildet nach FREMY mit Kali vier verschiedene Salze, auf 1 At. K^2O 3 bis 7 At. SnO^2 (und Wasser) haltend, noch reicher an Metazinnsäure ist die beim Sättigen von wässrigem Kali mit Metazinnsäurehydrat entstehende Lösung. S. auch III, 111 u. 113 WEBER's und MUSCULUS' Angaben.

α. $K^2O,10SnO^2$? — Beim Kochen des Metazinnsäurehydrats mit sehr verdünntem Kali lösen sich auf 1 Th. Kali 16 Th. Zinnoxyd. Die bei auffallendem Lichte bläulichweiß opalisirende, bei durchfallendem dunkelgelbe Flüssigkeit wird beim Abdampfen gallertartig und trocknet dann zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder löslichen Masse ein. Diese zerfällt durch Glühen in unauflösliches Zinnoxyd und in eine durch Wasser ausziehbare Verbindung des Kalis mit wenig Zinnoxyd. Berzelius. — Das Metahydrat löst sich in wässrigem Kali unvollständig und setzt sich bei längerem Stehen der Lösung zum Theil wieder ab. Es löst sich nicht in wässrigem kohlens. Kali. H. Rose.

β. $K^2O,7SnO^2,3H^2O$. — Man versetzt wässrige salzs. Metazinnsäure mit Kali bis zur Auflösung und fällt mit Weingeist. Oder man fällt die Lösung der durch Ammoniak gefällten Metazinnsäure in Kalilauge durch Weingeist. Der mit Weingeist ausgesüßte Niederschlag löst sich in Wasser; diese Lösung trübt sich nicht durch Erhitzen, gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte, die durch Erwärmen flüssig wird, nach dem Erkalten aber wieder gesteht. Ueber Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, läßt die Lösung eine gummiähnliche, spröde, in Wasser völlig lösliche Masse, welche bei 100° 2,77 Proc. Wasser verliert. Das so getrocknete Salz decrepitirt mit Wasser übergossen äußerst heftig, aber löst sich nicht. H. Rose (*Pogg.* 75, 14; *J. B.* 1847 u. 1848, 441). Das bei 100° getrocknete Salz hält 8,05 Proc. K^2O, 87,34 SnO^2, 4,64 H^2O (Rechn. 7,95, 87,64, 4,51). Weber.

γ. $K^2O,6SnO^2,5H^2O$. — Man löst *ε* in einer großen Menge Wasser und fällt mit Weingeist. Gallertartig, in Wasser löslich. Verliert oft seine Löslichkeit schon durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Hält 8,7 Proc. K^2O, 82,6 SnO^2 (Rechn. 8,69 und 83,01). Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 475). — Ein Salz von beinahe derselben Zusammensetzung erhielt Weber (*Pogg.* 122, 364; *J. B.* 1864, 243) durch Auflösen von Metazinnsäurehydrat in Kalilauge und Verdunsten der Lösung. Es hielt 7,70 Proc. K^2O, 82,04 SnO^2, 10,27 H^2O.

δ. $K^2O,5SnO^2,4H^2O$. — Die Lösung von Zinnsäurehydrat in Kalilauge giebt durch Zusatz von festem Kalihydrat einen weißen körnigen Niederschlag. Die Fällung ist oft ganz vollständig. In dünnen Schichten auf einer porösen Porcellanplatte getrocknet, wird der Niederschlag harzähnlich und durchscheinend. Löst sich völlig in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Geht durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in zinns. Kali über. Hält bei 130° getrocknet 10,68 Proc. K^2O, 81,83 SnO^2 (Rechn. 10,28 und 81,86) und ist dann noch völlig löslich in Wasser; wird beim Glühen völlig zersetzt, worauf beim Behandeln mit Wasser 79 Proc. Zinnoxyd bleiben. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 396; *J. B.* 1847 u. 1848, 438).

ε. $K^2O,3SnO^2,3H^2O$. — Man fällt die concentrirte Lösung von Metazinnsäurehydrat in Kalilauge durch Weingeist. Der gummiartige und zerfließliche Niederschlag wird mit Weingeist gewaschen, zwischen Fließpapier gepreßt und im Vacuum getrocknet. Hält 14,1 Proc. K^2O, 75,8 SnO^2 (Rechn. 15,75 und 75,23). Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 474).

D. *Kohlensaures Zinnoxydul-Kali.* — Wie das Ammoniaksalz zu erhalten. — Weiße asbestartige Nadeln. Deville.

				Deville.	
$K^2.O^2.CO$	138,2	26,04	76,61	76,7	24,7
2 SnO	268	50,57			52,6
2 CO^2	88	16,60		16,3	15,6
2 H^2O	36	6,79		7,0	7,1
$K^2.O^2.CO,2Sn.O^2.CO,2H^2O$	530,2	100,00		100,0	100,0

E. *Zweifach-Schwefelzinnkalium.* $K^2.S^2.SnS$. — Man löst trocknes oder gewässertes Zweifach-Schwefelzinn in Schwefelkalium. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen; bei trocknem Schwefelzinn ist zur Sättigung damit Siedhitze nöthig. Aetzlauge liefert mit Zweifach-Schwefelzinn dieselbe Lösung, jedoch zugleich zinns. Kali haltend. — Blaßgelbe Flüssigkeit. — Verwandelt überschüssiges gewässertes Zweifach-Schwefelzinn unter Absatz von Zinn und Aufnahme von Schwefel in ge-

wässertes Anderthalb-Schwefelzinn, während Mehrfach-Schwefelkalium gelöst bleibt. — Säuren fällen unter Hydrothionentwicklung gewässertes Zweifach-Schwefelzinn. (Vergl. III, 117). Auf 100 Th. SnS^2 werden 40,3 Th. Kalium erhalten (Rechn. 42,97 K). — Weingeist fällt aus der gelben Lösung eine hellgelbe dicke Flüssigkeit, BERZELIUS, ein dunkel schwarzbraunes schweres Oel, welches auf 1 At. $K^2.S^2.SnS$ 9 bis 10 At. (37,46 Proc.) Wasser hält, dieses noch unter 100° verliert, und dessen Rückstand dann noch völlig löslich ist. KÜHN (*Ann. Pharm.* 84, 110; *J. B.* 1852, 390).

F. *Schwefelsaures Zinnoxydul-Kali.* — Beim Abdampfen der gemischten Lösungen erhält man feine leichte Nadeln. Die Analyse ergab einmal die Zusammensetzung $K^2.O^2.SO^2,Sn.O^2.SO^2$, ein ander Mal $K^2.O^2.SO^2,2(Sn.O^2.SO^2)$. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 54; *J. B.* 1857, 222).

Ein- und Zweifach-Selenzinn lösen sich in Schwefel- und Selenalkalimetallen mit rother Farbe. Vergl. III, 120.

G. *Einfach-Jodzinnkalium.* — 1. Concentrirte Lösungen von Zinnchlorür und Jodkalium gestehen beim Mischen durch Bildung gelblicher seidenglänzender Nadeln, welche aus der Auflösung in heißem Weingeist schöner krystallisirt erhalten werden. P. BOULLAY. — 2. Durch Einwirkung von Jod auf Zinnpulver in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium. PERSONNE (*Compt. rend.* 54, 219; *J. B.* 1862, 172). — Beim Ueberleiten von Chlorgas über das trockne Salz verbrennt das Zinn unter Feuerentwicklung zu Zweifach-Chlorzinn und es bleibt Chlorkalium. — Wenig Wasser zieht aus dem Salze Jodkalium aus; das zurückbleibende Jodzinn löst sich dann bei weiterem Wasserzusatz. Beim Auflösen in heißem Weingeist bleibt wenig Jodzinn zurück, die Lösung liefert beim Erkalten Krystalle. P. BOULLAY. — Das zwischen Fließpapier abgepreßte Salz = $2KJ,2SnJ^2,9H^2O$ verliert 8,55 Proc. Wasser (6 At. = 8,72) neben Schwefelsäure im Vacuum oder bei 110°. Bei 140 bis 150° giebt das Salz Jodwasserstoff ab. PERSONNE.

Bei 110° getrocknet.			BOULLAY.	PERSONNE.
2 K	78,2	6,93	7,95	
2 Sn	236	20,87		20,77
6 J	762	67,42		68,06
3 H^2O	54	4,78		
$2KJ,2SnJ^2,3H^2O$	1130,2	100,00		

H. *Zweifach-Bromzinnkalium.* $2KBr,SnBr^4$. — Reguläre Oktaeder und Würfel. Spec. Gew. 3,783. TOPSÖE (*Tidsskr. f. Chem. og Phys.* 1869, 8, 326).

I. *Einfach-Chlorzinnkalium.* — Krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Salze. Rhombisch, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalze. $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $\infty P\breve{\infty}$ bilden eine Zone, die den säulenförmigen Habitus der Krystalle bestimmt; außerdem $0P$, $P\bar{\infty}$ und die Makropyramide $P\frac{\bar{3}}{2}$. — $\infty P : \infty P = {}^*110°46'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= {}^*83°0'$; $\infty P : P\breve{\infty} = 128°6'$; $P\frac{\bar{3}}{2} : \infty P\bar{\infty} = 135°6'$; $P\frac{\bar{3}}{2} : \infty P\breve{\infty} = 108°58'$; $P\frac{\bar{3}}{2} : 0P = 128°49'$; $P\frac{\bar{3}}{2} : P\bar{\infty} = 161°2'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis über einen Grad ab. Neben den durchsichtigen nadelförmigen Krystallen scheiden sich oft noch größere milchweiße ab, welche nur aus ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $P\bar{\infty}$ bestehen. RAMMELSBERG (*Handb. kryst. Chemie* 1855, 211). MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 17) beobachtete außerdem das primitive Oktaeder P, die Brachypyramide $P^{1}/_{2}$, die Brachydomen $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$; seine Messungen stimmen ziemlich zu denen RAMMELSBERG's. — Löst sich in Wasser unter theilweiser

Zersetzung. Schmilzt beim Erhitzen und verliert Wasser und Salzsäure. RAMMELSBERG. Nach POGGIALE (*Compt. rend.* 20, 1182) erhält man aus der gemischten Lösung beider Salze sehr lange und schöne Nadeln von $4KCl,SnCl^2,3H^2O$, mit dem Ammoniumsalze isomorph.

			RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
2 K	78,2	21,95	22,93	22,18
Sn	118	33,13	33,45	32,21
4 Cl	142	39,87		
H^2O	18	5,05		5,32
$2KCl,SnCl^2,H^2O$	356,2	100,00		

K. *Zweifach-Chlorzinnkalium.* — Durch Verdunsten von wässrigem Zinnchlorid mit Chlorkalium. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 130). WITTSTEIN (*Repert.* 64, 7) fügt zu der Lösung von 4 Th. Zinn in Salpetersalzsäure 5 Th. Chlorkalium, oder schmelzt 1 At. Metazinnsäurehydrat mit 1 At. Kalihydrat im Silbertiegel und löst in Salzsäure. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 100) versetzt verdünnte Zinnchloridlösung mit überschüssigem Chlorkalium. — Regelmäßige Oktaeder, BOLLEY, WITTSTEIN, LEWY, RAMMELSBERG, Rhomboeder, JACQUELAIN. Spec. Gew. 2,70. S. M. JÖRGENSEN. Die luftbeständigen Krystalle verknistern beim Erhitzen und entwickeln das Zweifach-Chlorzinn, während beim Chlorkalium etwas Zinnoxyd, BOLLEY, etwas Chlorzinn, WITTSTEIN, zurückbleibt.

			JACQUELAIN.	LEWY.	Oder:			
								BOLLEY.
2 K	78,2	19,11	19,42	18,76	2 KCl	149,2	36,46	36,3
Sn	118	28,84	28,67	29,02	$SnCl^4$	260	63,54	63,7
6 Cl	213	52,05	51,85	51,83				
$2KCl,SnCl^4$	409,2	100,00	99,94	99,61	$2KCl,SnCl^4$	409,2	100,00	100,0

L. *Salzsaures und Zinnoxydul-Kali.* — Dampft man die durch Uebersättigung des Zinnchlorürs mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxydulhydrats erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, so erhält man Krystalle. BERZELIUS.

M. *Schwefelsaures Zinnoxydul-Kali mit Zinnchlorür.* — Aus den warmen und ziemlich concentrirten Lösungen von Zinnchlorür und schwefels. Kali. Ziemlich glänzende, hexagonale Prismen, welche sich umkrystallisiren lassen. ∞P, P. — ∞P : P = 130°50′; P : P (Polk.) = 141°50′. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 52; *J. B.* 1857, 222).

			MARIGNAC.
4 K^2O	376,8	21,77	21,26
5 Sn	590	33,49	34,68
2 Cl	71	4,09	4,19
4 O	64	3,69	
8 SO^3	640	36,96	36,57
$4(K^2.O^2.SO^2),4(Sn.O^2.SO^2),SnCl^2$	1731,8	100,00	

N. *Zweifach-Fluorzinnkalium.* — Die mit Flußsäure neutralisirte Lösung von zinns. Kali liefert nach dem Eindampfen und Abkühlen bald eine fast gallertartige Masse von äußerst dünnen Krystallblättchen (a), welche, zwischen Fließpapier gepreßt, perlglänzend und weich wie Talk sind, bald harte, sehr glänzende rhombische Oktaeder (b), beide Formen von derselben Zusammensetzung. 1 Th. a löst sich in 2,3 Th. kochendem Wasser und in 15 bis 16 Th. Wasser von 18°. 1 Th. b erfordert zu seiner Lösung 3 Th. kochendes Wasser und 27 Th. Wasser von 18°. a ist wahrscheinlich isomorph mit der analogen und sehr ähnlichen Titanverbindung. b zeigt am häufigsten das reine Oktaeder, nur bisweilen tafelartigen Habitus durch Vorwalten der Endfläche 0P. Außerdem P, dessen Polkanten durch Makro- und Brachydoma abgestumpft sind. $^1/_3$P und $^1/_5$P liegen zwischen P und der Basis;

selten erscheint die Brachypyramide P$\breve{3}$. — P : P (brachydiagonale Polkante) = *109°18′; P : P (Mittelkante) = *126°36′; P$\breve{3}$: P$\breve{3}$ (brachydiag. Polkante) = 50°20′; P : P$\breve{\infty}$ = 144°39′; 0P : P$\breve{\infty}$ = 123°26′; 0P : P$\breve{\infty}$ = 127°50′; 0P : ¹/₅P = 158°19′; 0P : ¹/₃P = 146°28′; 0P : P = 116°42′; 0P : P$\breve{3}$ = 103°33′. Die beobachteten Winkel differiren von der berechneten bis zu 21′. a geht in b über durch Digestion mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser bei gelinder Wärme, besonders leicht unter Zusatz von einem Tropfen Flußsäure. b ist weit stabiler, es schießt unverändert an, nach dem Kochen oder Eindampfen der Lösung zur Trockne oder selbst nach schwachem Glühen des Salzes. Durch Zusatz von einem Tropfen kaustischen Kalis zur Lösung giebt dieselbe dagegen Krystalle von a. — Das Salz verliert sein Wasser völlig bei wenig über 100°. Es schmilzt erst bei lebhafter Rothglühhitze und verliert dann auch Flußsäure. Marignac.

			Marignac. a.	Marignac. b.
2 K	78,2	23,78	23,76	23,11
Sn	118	35,97	36,33	35,76
6 F	114	34,76	33,54	
H^2O	18	5,49	5,26	5,90
$2KF,SnF^4,H^2O$	328,2	100,00	98,89	

O. *Zweifach-Fluorzinnkaliumwasserstoff.* — Sehr dünne, fast nadelförmige monoklinische Prismen. ∞P, ∞P$\grave{\infty}$, 0P, P, —P. — ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 115°52′; P : P (klinodiag. Polkante) = 136°48′; —P : —P (klinodiagonale Polkante) = 139°11′; 0P : ∞P = 93°6′; 0P : P = 136°11′; 0P : —P = 139°1′. Verliert bei 100° kaum an Gewicht, bei 250 bis 300° 5,40 Proc. oder 1 At. Fluorwasserstoff (Rechn. 5,15). Die Lösung braust mit kohlensaurem Ammoniak, wird aber nicht davon gefällt, bevor sie vollständig neutralisirt wurde. Marignac.

			Marignac.
3 K	117,3	30,15	29,45
H	1	0,26	
Sn	118	30,41	30,37
8 F	152	39,18	38,29
$HF,3KF,SnF^4$	388,3	100,00	

Zinn und Natrium.

A. *Zinnnatrium.* — 4 Maß Zinnfeile vereinigen sich mit 1 M. Natrium beim Schmelzpuncte des Zinns unter Lichtentwicklung zu einer weißen, sehr spröden, feinkörnigen Legirung, welche sich an der Luft oxydirt und welche mit Wasser und wässrigen Säuren aufbraust. Gay-Lussac u. Thénard. — Auch kann man Zinn mit verkohlter Seife glühen. Serullas.

B. *Zinnoxydul-Natron.* — Das Zinnoxydulhydrat löst sich in wässrigem Natron.

C. *Zinnsaures Natron.* — a. *a-Zinnsaures*, $Na^2.O^2.SnO$. — Wird mit 3 At. Wasser als Präparirsalz, außerdem mit 10 At. Wasser erhalten. Haeffely (*Mulh. Soc. Bull.* 27, 399; *J. B.* 1857, 649) erhielt bei ruhigem Stehen der Lösung noch ein Salz mit 8 At. Wasser, H. Jonas (*Chem. Centr.* 1865, 607) durch Umkrystallisiren von Präparirsalz schiefe rhombische Prismen mit 9 At. Wasser.

α. Mit 3 At. Wasser. Präparirsalz. — 1. Natronlauge, mit Zinnoxydhydrat gesättigt, liefert schwierig sechsseitige Tafeln. Moberg. — 2. Schmilzt man Metazinnsäurehydrat mit Natronhydrat im Silbertiegel und kocht den wässrigen Auszug, so scheidet sich das in der Hitze schwer lösliche Salz aus, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Fremy. Wird im

Großen dargestellt durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Natronsalpeter und Eindampfen der wässrigen Lösung, — oder durch Kochen von Zinn mit Natronlauge und Bleiglätte, — oder durch Kochen von Zinn mit Natron und salpetrigs. Natron. Siehe Brown (*Chem. Gaz.* 1847, 60; *J. B.* 1847 u. 1848, 437 u. 1058), Schunck (*Chem. Gaz.* 1849, 327; *J. B.* 1849, 637), Haeffely (*Chem. Gaz.* 1855, 59; *J. B.* 1855, 902. — *Mulh. Soc. Bull.* 27, 398; *J. B.* 1857, 649), Jacobson (*Chem. Centr.* 1857, 232), Bolley (*Dingl.* 145, 313; *J. B.* 1857, 650), Roberts u. Dale (*Dingl.* 153, 205). Ordway (*Sill. am. J.* [2] 40, 173; *J. B.* 1865, 239) reinigt käufliches Präparirsalz durch Zusatz von essigs. Baryt und Fällen des Filtrats durch ein gleiches Maß Weingeist. — Löst sich nach Fremy und Haeffely leichter in kaltem als in heißem Wasser, nach Marignac in 2 Th. Wasser von 20° und in der gleichen Menge heißen Wassers. 100 Th. Wasser von 0° lösen 67,4, 100 Th. von 20° lösen 61,3 Th. Salz zu Lösungen von 1,472 und 1,438 spec. Gew. bei 15°,5. Ordway.

			Moberg.	Fremy.	Rammelsberg.	Marignac.	Ordway.
Na^2O	62	23,31	22,18	21,9	23,10	22,96	22,92
SnO^2	150	56,39	56,40	52,8	55,72	55,82	55,70
3 H^2O	54	20,30		25,3	20,48	20,51	
$Na^2.O^2.SnO,3H^2O$	266	100,00		100,0	99,30	99,29	

Fremy nahm 4 At. Wasser im Salze an.

β. Aus einer mäßig concentrirten Lösung von reinem, besonders von überschüssigem Natronhydrat freiem zinns. Natron scheiden sich bei niederer Temperatur schöne, mehrere Centimeter lange Prismen, welche leicht effloresciren, und deren Lösung gegen 80° ein metazinnsaures Salz abscheidet. Scheurer-Kestner (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 389; *J. B.* 1867, 271).

			Scheurer-Kestner.
2 Na	46	11,73	11,6
Sn	118	30,10	30,0
3 O	48	12,24	
10 H^2O	180	45,93	46,5
$Na^2.O^2.SnO,10H^2O$	392	100,00	

b. *Metazinnsaures Natron.* — *α*. Man fällt die klare wässrige Lösung von salzs. Metazinnoxyd durch überschüssiges Natron und wäscht mit schwachem Weingeist. — Farblose oder weiße, durchscheinende, harte, gummiartige Körner, unlöslich in Natronlauge und in Weingeist. So kann man wenigstens 95 Proc. der Metazinnsäure ausscheiden. Barfoed (*Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] 7; *J. B.* 1867, 267). — *β*. Durch Behandeln von Metazinnsäurehydrat mit kalter conc. Natronlauge entsteht ein sehr schwer lösliches, krystallisch körniges Salz, welches bei 60° oder beim Kochen seiner Lösung in Metazinnsäure und Natron völlig zerfällt. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 399; *J. B.* 1847 u. 1848, 439). Aus der so bereiteten Lösung scheidet sich in der Wärme oder bei längerem Stehen in der Kälte das Salz $Na^2O,5SnO^2,8H^2O$ als Krystallpulver. Haeffely.

	α		Barfoed.
Na^2O	62	3,99	4,12
9 SnO^2	1350	86,76	86,49
8 H^2O	144	9,25	
$Na^2O,9SnO^2,8H^2O$	1556	100,00	

β. Geglüht.			Fremy.
Na^2O	62	7,63	7,75
5 SnO^2	750	92,36	92,25
$Na^2O,5SnO^2$	812	100,00	100,00

Nach approximativen Analysen hält das Salz 4 At. Wasser. Fremy.

Fällt man über 40° Zinnchlorürlösung durch überschüssiges kohlens. Natron, so setzt das Filtrat beim Erkalten eine Verbindung ab, welche nach dem Waschen

mit Säuren braust, also vielleicht kohlens. Zinnoxydul-Natron. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 21, 317).

D. *Zweifach-Schwefelzinnnatrium.* — a. Zinn wirkt auf geschmolzenes Fünffach-Schwefelnatrium heftig unter Erglühen und Umherschleudern der Masse. Beim Auslaugen bleiben Zinn und Einfach-Schwefelzinn ungelöst, aus der sehr dunklen Flüssigkeit scheiden sich bei sehr gelindem Eindampfen erbsengroße, gelbe, glasglänzende Reguläroktaeder, die an der Luft nach und nach matt werden und bei anfangender Glühhitze schmelzen. KÜHN (*Ann. Pharm.* 84, 110; *J. B.* 1852, 390). — b. Durch Schmelzen von 85 Th. Einfach-Schwefelzinn mit 67 kohlens. Natron, 50 Schwefel und 30 Kohle, Ausziehen der Masse mit Wasser und Abdampfen erhielt HÖRING (*Zeitschr. Pharm.* 1851, 120; *J. B.* 1851, 355) zuerst schmutzigweiße Nadeln (mit 24,7 Proc. Schwefelnatrium und 35,5 Zweifach-Schwefelzinn), dann farblose Reguläroktaeder (b), die mit Wasser eine blaßgrüne Lösung bildeten, zuletzt undeutliche Krystalle mit 21 bis 22 Proc. Schwefelnatrium und 44 bis 43 Zweifach-Schwefelzinn.

	a.		KÜHN.		b.		HÖRING.
2 Na	46	15,54	15,57	Na^2S	78	19,70	20,0
Sn	118	39,86	37,00	SnS^2	182	45,96	46,9
3 S	96	32,43		7 H^2O	136	34,34	
2 H^2O	36	12,17	12,51				
$Na^2.S^2.SnS,2H^2O$	296	100,00		$Na^2.S^2.SnS,7H^2O$	396	100,00	

c. Durch Zusammenschmelzen des (aus schwefels. Natron und Kohle gebildeten) Schwefelnatriums mit Einfach-Schwefelzinn und Schwefel erhält man eine schwarze, etwas krystallische Masse, welche mit Wasser eine dunkelgefärbte Flüssigkeit gab, aus welcher nach Concentration und Abkühlung fast farblose, gypsähnliche, monoklinische Krystalle anschossen. Diese zerfließen beim Erhitzen im Krystallwasser. Die wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt. KÜHN.

	Neben Vitriolöl.		KÜHN.
4 Na	92	16,79	16,52
Sn	118	21,25	21,97
4 S	128	23,06	22,14
12 H^2O	216	38,90	
$Na^4.S^4.Sn,12H^2O$	554	100,00	

Nicht getrocknetes Salz hielt 15 At. Wasser.

E. *Einfach-Jodzinnnatrium.* — Die Lösung von Jodnatrium in concentrirtem Zinnchlorür, einige Stunden hingestellt, setzt zuerst Jodzinn, dann blaßgelbe, durch Wasser zersetzbare Krystalle des Doppelsalzes ab. P. BOULLAY.

Durch Vermischen concentrirter Zinnchlorürlösung mit chlornatriumhaltiger Salzsäure erhielt NÖLLNER (*Zeitschr. Chem.* 1867, 963) einen krystallischen, aus mikroskopischen Würfeloktaedern und Würfeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser sehr leicht, in sehr saurer concentrirter Zinnsalzlösung schwieriger, in starkem Weingeist kaum löslich war. Er hielt 97,0 Proc. NaCl, 1,5 $SnCl^2$, 1,5 H^2O.

F. *Zweifach-Chlorzinnnatrium.* — Durch Verdunsten eines Gemisches von Zinnchloridlösung und Kochsalz. Nach WITTSTEIN auf 1 Th. in Salpetersalzsäure gelöstes Zinn 1 Th. Kochsalz; oder 1 At. Metazinnoxydhydrat mit 2 At. Natronhydrat geschmolzen und in Salzsäure gelöst. — Wasserfreie zerfließliche Würfel, beim Glühen Kochsalz mit wenig Chlorzinn lassend. WITTSTEIN. Rhombische Blättchen, in kalter Luft beständig, in warmer verwitternd, bei 100° 12 bis 13 Proc. Wasser, und beim Glühen das Chlorzinn verlierend. BOLLEY. Kleine Prismen. LEWY. Es bleibt zu entscheiden, ob diese Salze nur im Wassergehalt verschieden sind. TOPSÖE erhielt aus der Lösung des Zinns in Salpetersalzsäure durch Zusatz der berechneten Menge Kochsalz große, scheinbar würfelförmige Krystalle, welche durch Umkrystallisiren zu kleinen, harten Würfeloktaedern

wurden. Diese enthielten kein Wasser, aber viel Ammoniak, von der Auflösung des Zinns herrührend, nur 1,66 Proc. Na, ferner 31,59 Sn, 57,65 (Mittel aus 5 sehr gut stimmenden Analysen) Cl. Ein Theil des Natriums ist demnach durch das isomorphe Ammonium ersetzt. S. M. Jörgensen erhielt aus Zinnchloridlösung mit der berechneten Kochsalzmenge versetzt, viel Würfel von reinem Kochsalz. Erst die Mutterlauge giebt, zum Syrup verdunstet, kleine, farblose, leichtlösliche Krystalle, deren Habitus dem des Natriumplatinchlorids ähnlich ist. H. Topsöe (*Privatmittheilung.*)

			Lewy.	Topsöe. (Mittel von 2 Anal.)
2 Na	46	9,48	9,03	9,55
Sn	118	24,33	25,09	24,99
6 Cl	213	43,92	44,87	43,84
6 H^2O	108	22,27		
$2NaCl,SnCl^4,6H^2O$	485	100,00		

Lamy nimmt in dem Salz 5 At. Wasser an.

G. *Salzsaures* und *Zinnoxydul-Natron.* — Wie beim Kali. Feine Nadeln. Berzelius.

H. *Zweifach-Fluorzinnnatrium.* — Krystallische Krusten mit vielen glänzenden Spitzen. Wahrscheinlich mit der Titanverbindung isomorph. Löst sich in 18 bis 19 Th. Wasser bei 20°. Marignac.

			Marignac.
2 Na	46	16,55	16,93
Sn	118	42,44	40,89
6 F	114	41,01	
$2NaF,SnF^4$	278	100,00	

Zinn und Cäsium.

Zweifach-Chlorzinncäsium. — Von Gibbs zuerst dargestellt. Unlöslich in starker Salzsäure. Mikroskopische Krystalle. O und O, ∞O∞. Specifisches Gew. 3,3308 bei 20°,5. Zersetzt sich leicht bei nicht zu starkem Erhitzen mit Salmiak und läßt Chlorcäsium. Auch durch Schwefelsäure zersetzbar, ebenso durch Kieselflußsäure, wobei das in Wasser schwerlösliche Fluorsiliciumcäsium bleibt. Stolba (*Dingl.* 198, 225).

Zinn und Lithium.

Zweifach-Fluorzinnlithium. — Gewöhnlich krystallische Krusten oder mikroskopische, selten besser ausgebildete Krystalle. Wahrscheinlich monoklinisch; ∞P und —P. — ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 92°22′; =P : —P (klinodiagonale Polkante) = 137°10′. Zwillinge, zusammengesetzt nach der Basis und nach verwickelteren Gesetzen. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 242; *J. B.* 1859, 111).

			Marignac.
2 Li	14	4,96	4,31
Sn	118	41,84	41,77
6 F	114	40,43	
2 H^2O	36	12,77	11,53
$2LiF,SnF^4,2H^2O$	282	100,00	

Zinn und Barium.

Durch Weißglühen des Zinns mit Baryt, Strontian oder Kalk, und mit Kohle vermochten Gay-Lussac u. Thénard keine Legirungen des Zinns mit den Metallen

dieser Erdalkalien darzustellen. — Eine Legirung von Zinn mit Barium erhielt CARON (*Compt. rend.* 48, 440; *J. B.* 1859, 130) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von kohlens. Natron, Kohle, Chlorbarium und fein zertheiltem Zinn, bis sich keine Natriumdämpfe mehr entwickeln.

A. *Zinnsaurer Baryt.* — a. Fällt beim Vermischen von Barytwasser mit wässrigem zinns. Kali nieder. Hält auf 1 At. BaO 4 At. SnO^2. (Gef. 20,9 Proc. BaO, 79,1 SnO^2; Rechn. 20,32 u. 79,68). BERZELIUS.

b. Durch Fällen von Chlorbarium mit wässrigem krystallisirtem zinns. Kali erhält man ein weißes, schweres, in Salzsäure lösliches Pulver. — Glüht man gleiche Theile Zinnoxyd und Barythydrat im hessischen Tiegel, so bildet sich eine gelbe Masse, aus der Wasser nur Spuren Baryt aufnimmt. MOBERG.

Neben Vitriolöl.			MOBERG.
Ba	153	37,23	37,65
SnO^2	150	36,49	36,46
6 H^2O	108	26,28	
$Ba.O^2.SnO,6H^2O$	411	100,00	

B. *Zweifach-Schwefelzinnbarium.* — Zweifach-Schwefelzinnkalium giebt mit Barytsalzen einen hellgelben, schwierig in Wasser löslichen Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Einfach-Jodzinnbarium.* — Durch Lösen des Jodzinns in wässrigem Jodbarium. Sehr lösliches Salz. P. BOULLAY.

D. *Einfach-Chlorzinnbarium.* — $BaCl^2,SnCl^2,4H^2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösungen. Schöne Prismen. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, 1183).

E. *Zweifach-Chlorzinnbarium.* — Kleine Prismen. LEWY.

			LEWY.
Ba	137	24,55	23,95
Sn	118	21,15	21,16
6 Cl	213	38,17	37,74
5 H^2O	90	16,13	
$BaCl^2,SnCl^4,5H^2O$	558	100,00	

F. *Salzsaurer und Zinnoxydul-Baryt.* — Wie beim Kalium.

G. *Zweifach-Fluorzinnbarium.* — a. BaF^2,SnF^4. — Bildet sich beim Behandeln von zinns. Baryt mit Flußsäure oder durch Wechselzersetzung von Zweifach-Fluorzinnkalium mit Chlorbarium, wird aber am leichtesten dargestellt durch Zersetzung eines sehr leicht löslichen Fluorzinndoppelsalzes, z. B. des Zweifach-Fluorzinnzinks mit Chlorbarium. Beim Abdampfen in der Hitze scheidet sich das wasserfreie Salz in mikroskopischen, dem Fluorsiliciumbarium ähnlichen Krystallen aus. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Ba	137	37,13	36,73
Sn	118	31,98	31,86
6 F	114	30,89	
BaF^2,SnF^4	369	100,00	

b. $BaF^2,SnF^4,3H^2O$. — Durch langsame Abkühlung einer verdünnten Lösung von a oder durch freiwilliges Verdunsten. Aeußerst dünne, aber sehr glänzende Blätter. Monoklinisch, von tafelartigem Habitus durch Vorwalten von 0P und ausgedehnt nach der Klinodiagonale. Die Randflächen sind einerseits ∞P∞, —P∞, ½P∞ und ∞P, P; andererseits ∞P$\grave{\infty}$ und 2P$\grave{\infty}$. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) 108°30′; ∞P$\grave{\infty}$: ∞P = 125°45′; P : P = *116°14′; ∞P$\grave{\infty}$: P = 121°53′; 0P : —P∞ = *140°40′; 0P : ∞P∞ = *105°30′; 0P : ½P∞ = 31°52′; 0P : 2P$\grave{\infty}$ = 122°15′; 0P : ∞P = 102°31′; 0P : P = 61°56′; ∞P∞ : P = 123°44′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 40′ ab. 1 Th. löst sich in 18 Th. Wasser bei 18°. — Verliert bei 100° 12,45 Proc.

Wasser (Rechn. 12,70). Der Rückstand, mit Schwefelsäure behandelt und geglüht, läßt 90,80 Proc. $SnO^2 + Ba.O^2.SO^2$ (Rechn. 90,54). — Das getrocknete Salz löst sich nur langsam beim Kochen mit viel Wasser, aber die Lösung giebt wieder dieselben Krystalle. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 246; *J. B.* 1859, 111).

Zinn und Strontium.

A. *Zinnsaurer Strontian.* — Durch Fällen des zinns. Kalis mit Strontianwasser oder einem Strontiansalze.

B. *Zweifach-Schwefelzinnstrontium.* — Wie bei Barium.

C. *Einfach-Jodzinnstrontium.* — Wie bei Barium.

D. *Einfach-Chlorzinnstrontium.* — $SrCl^2,SnCl^2,4H^2O$. — Lange Nadeln. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, 1183).

E. *Zweifach-Chlorzinnstrontium.* — Lange, gestreifte Prismen. LEWY. — Aus Zinnchloridlösung und Chlorstrontium erhält man beim Verdunsten farblose, leichtlösliche Prismen, welche an der Luft etwas zerfließen, neben Schwefelsäure matt und undurchsichtig werden unter Wasserverlust. TOPSÖE (*Privatmittheilung*).

			LEWY.	TOPSÖE. (Mittel von 4 Anal.)
Sr	87,6	15,56	16,77	14,83
Sn	118	20,97	23,38	21,99
6 Cl	213	37,87	41,04	37,90
8 H^2O	144	25,59		
$SrCl^2,SnCl^4,8H^2O$	562,6	100,00		

LEWY nimmt 5 At. Wasser im Salze an.

F. *Salzsaurer Zinnoxydulstrontian.* — Wie bei Kalium; feine Nadeln. BERZELIUS.

G. *Zweifach-Fluorzinnstrontium.* — Sehr kleine, monoklinische Krystalle, isomorph mit der Fluorsiliciumverbindung. Säulen der Combination $\infty P, 0P$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 82°—83°; $0P : \infty P$ = 103°46′. Verliert das Wasser nicht bei 100°, bei höherer Temperatur in Begleitung von Flußsäure; es bleibt ein Gemenge von Zinnoxyd und Fluorstrontium. 1 Th. des Salzes löst sich bei 18° in 5,5 Th. Wasser. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Sr	87,6	24,61	25,00
Sn	118	33,19	32,75
6 F	114	32,07	
2 H^2O	36	10,13	
$SrF^2,SnF^4,2H^2O$	355,6	100,00	

Zinn und Calcium.

A. *Zinnsaurer Kalk.* — Fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit zinnsaurem Kali langsam nieder, und ist $Ca.O^2.SnO,4H^2O$. Verliert beim Glühen 25,39 Proc. Wasser (4 At. = 25,90). MOBERG. Durch Zusammenschmelzen von 1 At. Zinnoxyd mit 1 At. Kalk erhielt TSCHERMAK (*Wien. Akad. Ber.* 44, 738) feine blaßrothe Nadeln.

B. *Zweifach-Schwefelzinncalcium.* — Wie bei Barium.

C. *Zweifach-Chlorzinncalcium.* — Rhomboeder, welche sich dem Würfel nähern. R = 85°. DE LA PREVOSTAYE. Sehr zerfließlich. LEWY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 308). Wird durch Verdunsten der gemischten Lösungen neben

Schwefelsäure in farblosen, großen, stumpfen, außergewöhnlich zerfließlichen Rhomboedern erhalten, welche vollständig dem Magnesiumsalz ähnlich und wahrscheinlich mit diesem isomorph sind. H. TOPSÖE (*Privatmittheilung*).

			LEWY.	TOPSÖE. (Mittel von 2 Anal.)
Ca	40	8,35	8,24	8,25
Sn	118	24,65	25,31	25,04
6 Cl	213	44,45	45,45	44,28
6 H^2O	108	22,55		
$CaCl^2,SnCl^4,6H^2O$	479	100,00		

LEWY nimmt 5 At. Wasser in dem Salz an.

D. *Zweifach-Fluorzinncalcium.* — Sehr kleine, schlecht ausgebildete Krystalle. Monoklinisch; isomorph mit dem entsprechenden Strontiumsalz. $\infty P : \infty P = 81^0 45'$; $0P : \infty P = 103^0 30'$. Sie verlieren nichts bei 100⁰ und entwickeln bei höherer Temperatur Wasser und Flußsäure. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 250; *J. B.* 1859, 110).

			MARIGNAC.
Ca	40	12,99	12,75
Sn	118	38,31	38,12
6 F	114	37,01	
2 H^2O	36	11,69	
$CaF^2,SnF^4,2H^2O$	308	100,00	

Zinn und Magnesium.

Nach PARKINSON (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196) lassen sich Zinn und Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammenschmelzen. Die Legirung ist sehr spröde. — Eine Legirung von 85 Zinn mit 15 Magnesium ist lavendelblau, hart, spröde und zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser. PHIPSON (*Lond. R. Soc. Proc.* 13, 217; *J. B.* 1864, 193).

A. *Zinnsaure Magnesia.* — Zinnsaures Kali fällt aus Magnesiasalzen ein das Filter verstopfendes, nicht zu waschendes Magma. MOBERG.

B. *Zweifach-Chlorzinnmagnesium.* — Von LEWY dargestellt. — Durch Abdampfen der gemischten Lösungen bei 45—50⁰ und sehr langsames Abkühlen. JÖRGENSEN (*Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] 6, 1865). Sehr schöne, aber stark zerfließende Rhomboeder (von annähernd 125⁰, DE LA PREVOSTAYE). R : R = 128⁰. Sehr selten auch $\infty P2$. Isomorph mit Zweifach-Fluorzinnmagnesium. Verliert bei 100⁰ Wasser und gleichzeitig Zinnchlorid. Spec. Gew. 2,08. S. M. JÖRGENSEN.

			LEWY.	JÖRGENSEN.
Mg	24	5,18	5,03	
Sn	118	25,49	26,42	25,44
6 Cl	213	46,00	46,97	46,24
6 H^2O	108	23,33		
$MgCl^2,SnCl^4,6H^2O$	463	100,00		

LEWY nahm 5 At. Wasser an.

C. *Salzsaure Zinnoxydulmagnesia.* — Wie bei Kalium; zerfließend. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Fluorzinnmagnesium.* — $MgF^2,SnF^4,6H^2O$. — Luftbeständig. Hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch. $\infty P2$ mit einer auf die abwechselnden Kanten aufgesetzten Zuschärfung durch R. — R : R (Polkante) = 127⁰. Daher haben die Krystalle Aehnlichkeit mit dem tesseralen Rhombendodekaeder. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 256; *J. B.* 1859, 112).

Zinn und Aluminium.

Aluminium wird durch Legirung mit wenig Zinn glänzender und etwas härter, bleibt aber noch hämmerbar. DEBRAY (*Compt. rend.* 43, 925; *J. B.* 1856, 343). — Die Legirungen von Aluminium und Zinn, welche mehr als 30 Proc. Aluminium halten, sind silberweiß, aber porös und brüchig; eine 19 und namentlich eine 7 Proc. Aluminium enthaltende Legirung ist bei schöner weißer Farbe geschmeidig. Das spec. Gew. der nach Atomverhältnissen dargestellten Legirungen wurde gefunden: Al^6Sn 3,583, Al^5Sn 3,791, Al^4Sn 4,025, Al^3Sn 4,276, Al^2Sn 4,744, AlSn 5,454, $AlSn^2$ 6,264, $AlSn^3$ 6,536. HIRZEL (*Programm der Steinhaus'schen Handels-Lehranstalt zu Leipzig* 1858; *J. B.* 1858, 138).

Zinn und Silicium.

A. *Zinnsilicium.* — Zinn läßt sich vor dem Löthrohr mit Silicium zu einem ductilen Gemisch zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde läßt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220). — Silicium benimmt dem Zinn seine Dehnbarkeit und weiße Farbe. Eine Legirung mit 2 bis 3 Proc. Silicium ist noch ziemlich weiß, reißt aber unter den Hammer an den Kanten; eine solche mit 10 Proc. Silicium ist weißlich grau, birst unter dem Hammer und zeigt großblättrigen Bruch. In warmer Salzsäure löst sich das Zinn; ein Theil des Siliciums scheidet sich in kleinen, völlig zinnfreien Krystallen aus, der größere Theil verwandelt sich in Kieselsäure. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 193; *J. B.* 1864, 208).

Vierfach-kieselsaures Natron fällt die Lösung des Zinnchlorids, nicht die des Zinnchlorürs. WALCKER.

Nach BISCHOF (*Jahrb. min.* 1854, 346) besteht der *Stannit* wesentlich aus kieselsaurem Zinnoxyd.

Siliciumwasserstoff bildet mit Zinnchlorid Siliciumchlorür und Zinnchlorür. MAHN (*Jenaer Zeitschr.* 5, 164).

B. *Fluor-Siliciumzinn.* — Lange Säulen, sehr leicht in Wasser löslich. Beim Abdampfen der Lösung an der Luft wird das Oxydul zu Oxyd und fällt in Verbindung mit Kieselerde nieder. BERZELIUS. Nach BERZELIUS (*Pogg.* 1, 200) hält dieses Salz Einfach-Fluorzinn; nach dessen Lehrbuch (4,532) ist es dagegen SiF^4,SnF^4.

In Mischungen von zinns. und metazinns. Kali oder Natron mit kiesels. Kali oder Natron bilden sich nach einiger Zeit gallertartige Niederschläge, welche sehr wechselnde Mengen von Alkalien, Zinn- und Kieselsäure halten, und welche sich nicht auswaschen lassen. ORDWAY (*Sill. am. J.* [2] 40, 777).

Zinn und Wolfram.

A. *Wolframsaures Zinnoxydul.* — Einfach-wolframsaures Kali schlägt aus Zinnchlorürlösung ein gelbes Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird und beim Glühen zusammenbackt. Salzsäure nimmt aus dem Pulver das Zinnoxydul auf, welches die ausgeschiedene Wolframsäure in blaues Suboxyd verwandelt. Das Salz löst sich in Oxalsäure und Kali, langsam in kochender Phosphorsäure, nicht in Wasser. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 341).

	Geglüht.		Anthon.		Ungeglüht.		Anthon.
SnO	134	36,61	35,9	SnO	134	28,27	28
WO^3	232	63,39	64,1	WO^3	232	48,93	50
				6 H^2O	108	22,81	22
$Sn.O^2.WO^2$	366	100,00	100,0	$Sn.O^2.WO^2,6H^2O$	474	100,00	100

B. *Wolframsaures Zinnoxyd.* — $9SnO^2,13WO^3$ (gef. 69,2 Proc. WO^3, 30,8 Proc. SnO^2; Rechn. 69,18 und 30,92). — Bei doppelter Zersetzung von Ammonium-Zinnchloridlösung mit der Lösung des Salzes $3(NH^4)^2O,7WO^3,6H^2O$. — Wahrscheinlich mit Zinnoxydhydrat gemengt. Löst sich nicht in wolframs. Ammoniak, wohl aber in dem Zinnsalze, sowie in Phosphor-, Oxal- und Weinsäure. Lotz (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 343).

C. *Dreifach-Schwefelwolfram-Einfach-Schwefelzinn.* — $Sn.S^2.WS^2$. — Voluminöse, braune Flocken. Berzelius.

D. *Dreifach-Schwefelwolfram-Zweifach-Schwefelzinn.* — $Sn.S^4.WS$. — Graugelbe Flocken. Berzelius.

Zinn und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Zinnoxyd.* — Graues, nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure mit blauer, in concentrirter mit grüner und in wässrigem Kali mit brauner Farbe lösliches Pulver, durch Salpetersäure nicht zersetzbar. Berzelius. — Der blaue Niederschlag, welcher beim Vermischen eines molybdänsauren Alkalis mit Zinnchlorür oder beim Zusammenstellen von Zinn mit Molybdänsäure, Wasser und sehr wenig Salzsäure entsteht, Richter's *blauer Karmin* ist nach Berzelius ein Gemenge aus molybdänsaurem Zinnoxyd und aus blauem Molybdänoxyd. Die durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Molybdänsäure entstehende blaue Verbindung ist nach Schiff zinnfrei (*Ann. Pharm.* 120, 47; *J. B.* 1861, 277).

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelzinn.* — Durch Fällung eines Zinnoxydulsalzes. Schwarzer Niederschlag.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelzinn.* — Durch Fällung eines Oxydsalzes. Der durchscheinende braune Niederschlag wird beim Trocknen braungrau.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelzinn.* — Das Zinnchlorür wird durch die in Wasser gelöste Kaliumverbindung völlig gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag, unter der Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, verwandelt sich in E und löst sich daher allmählich mit rother Farbe auf.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelzinn.* — Rother Niederschlag, ein wenig mit rother Farbe in Wasser löslich, daher bei der Fällung ein Theil gelöst bleibt. Berzelius (*Pogg.* 7, 287).

Vanadinsaure Alkalien fällen kein Zinnsalz. Das gelbe Gemisch des vanadinsauren Ammoniaks mit Zinnchlorür entfärbt sich nach einiger Zeit; das mit Zinnchlorid bleibt gelb. Berzelius.

Zinn und Chrom.

A. *Zinnsaures Chromoxyd.* — a. Durch lebhaftes Rothglühen des chromsauren Zinnoxyds erhält man eine dunkelviolette Masse, Glasuren rosenroth bis violett färbend. Leykauf (*J. pr. Chem.* 19, 127). — b. *Uebersaures.* — *Minerallack, Lacque minérale.* 50 Th. Zinnoxyd, mit 1 Th. Chromoxyd heftig geglüht, liefern eine aus feinen Krystallen und Glaskügelchen bestehende Masse, von schöner, sehr dauerhafter Lilafarbe. — c. *Uebersaures, zinnsauren Kalk haltend.* — *Pink-colour.* 100 Th. Zinnoxyd werden mit 34 Th. Kreide und 1 bis $1^1/_2$ Th. Chromoxyd oder 3 bis 4 Th. chromsaurem Kali (etwa auch unter Zusatz von 1 Th. Kieselsäure und 1 Thonerde) einige Stunden stark rothgeglüht. Die schmutzigrothe Masse wird durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser schön rosenroth. Sie ist in stärkerer Salzsäure löslich, welcher der Minerallack widersteht; sie dient als rothe Farbe auf Fayence. Malaguti (*Ann. Chim. Phys.* 61, 433). — d. *Gewässertes?* — Einfach-chromsaures Kali fällt aus Zinnchlorür ein grünes Gemisch von Chromoxyd und Zinnoxyd. Grouvelle.

B. *Chromsaures Zinnoxydul.* — Fügt man Zinnchlorür unter Umrühren zu überschüssigem chroms. Kali, so fällt chroms. Zinnoxydul in gelben käsigen Flocken nieder. BERZELIUS. Setzt man umgekehrt zu überschüssigem Zinnchlorür unter Schütteln nach und nach verdünntes chroms. Kali, so entsteht ein grünweißer Niederschlag, wohl von zinns. Chromoxyd. Hält die Zinnlösung freie Säure, so bleibt alles mit grüner Farbe gelöst.

C. *Chromsaures Zinnoxyd.* — Die Lösung von Zinnchlorid giebt mit chroms. Kali einen gelben Niederschlag. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage färbt sich pomeranzengelb durch freiwerdende Chromsäure. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen braungelb, durchscheinend, und geht beim Glühen in violettes zinns. Chromoxyd über. LEYKAUF.

Chromoxydhydrat löst sich leicht in Zinnchloridlösung. SCHEURER-KESTNER.

Zinn und Mangan.

A. *Zinnsaures Manganoxydul.* — Weißes Pulver, das an der Luft allmählich dunkelbraun wird. BERZELIUS. Nach MOBERG färbt es sich gelb.

Uebermangans. Kali fällt nicht das salzs. Zinnoxyd. FROMHERZ.

B. *Zweifach-Chlorzinnmangan.* — Wird wie das Magnesiumsalz dargestellt. Blaßrothe, glänzende Rhomboeder. Hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch; isomorph mit dem folgenden Salz. R, ∞P2, −2R. — R : R = 127°7′; −2R : −2R = 96°45′ ungefähr. Sie zerfließen in feuchter, verwittern in ganz trockner Luft und verlieren bei 100° Wasser und Zinnchlorid. Spec. Gew. 2,215. S. M. JÖRGENSEN.

			JÖRGENSEN.
Mn	55	11,13	11,78
Sn	118	23,89	23,39
6 Cl	213	43,12	43,12
6 H^2O	108	21,86	
$MnCl^2,SnCl^4,6H^2O$	494	100,00	

C. *Zweifach-Fluorzinnmangan.* — Blassrothe, glänzende hexagonale Prismen. Isomorph mit dem entsprechenden Magnesiumsalz. ∞P2, R. — R : R = 127°22′. Verwittert nach und nach an der Luft. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Mn	55	13,92	13,33
Sn	118	29,88	30,22
6 F	114	28,86	
6 H^2O	108	27,84	27,37
$MnF^2,SnF^4,6H^2O$	395	100,00	

Zinn und Arsen.

A. *Arsenzinn.* — 1. Man rührt Arsenpulver mit schmelzendem Zinn zusammen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt. GEHLEN, A. VOGEL. — 2. Man erhitzt Zinn mit arseniger Säure. GEHLEN. — Weiß, klingend und spröde, wenn das Zinn nicht zu sehr vorwaltet; von blättrigem Gefüge und strengflüssiger als Zinn. — Verliert das Arsen beim Schmelzen an der Luft. Entwickelt mit Salzsäure Arsenwasserstoff. — Beim Auflösen in Salzsäure bleibt eine schwarze Verbindung des Zinns mit überschüssigem Arsen, welche beim Glühen Arsen verliert, und sich dann wieder in Säuren löst. Eine Legirung, welche überschüssiges Arsen hält, wird nicht von Salzsäure angegriffen. SOUBEIRAN.

Das Zinn löst sich in wässriger Arsensäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoff zu einer gallertartigen Masse. SCHEELE.

B. *Arsens. Zinnoxydul.* — Arsensäure giebt mit essigs. Zinnoxydul, arsens. Kali mit Zinnsalzlösung einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. SCHEELE.

— Wird die concentrirte essigs. Lösung des arsens. Kalis mit Zinnsalzlösung in geringer Menge versetzt, so fällt ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Erglühen in arsenige Säure und Zinnoxyd verwandelt. Eine Spur Arsen setzt sich als Spiegel ab. LENSSEN (*Ann. Pharm.* 114, 113; *J. B.* 1860, 184).

	Lufttrocken.		LENSSEN.
2 SnO	268	50,18	49,16
As^2O^5	230	43,04	44,80
2 H^2O	36	6,78	
$2(H.Sn.O^3.AsO),H^2O$	534	100,00	

C. *Arsensaures Zinnoxyd.* — Man setzt zu den gemischten Lösungen von zinns. und vorwaltendem arsens. Natron einen Ueberschuß von Salpetersäure und erhitzt zum Sieden. — Weißer, gallertartiger Niederschlag, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur durchsichtige Stücke. Das Wasser entweicht bei 120°. HAEFFELY (*Phil. Mag.* [4] 10, 290; *J. B.* 1855, 395).

	Bei 120°.		HAEFFELY.
2 Sn	236	44,53	45,7
2 As	150	28,30	26,8
9 O	144	27,17	
$2SnO^2,As^2O^5$	530	100,00	

Das lufttrockne Salz hält 10 At. Wasser.

D. *Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelzinn.* — Durch Fällen des Zinnchlorürs mit der gesättigten Lösung von Operment in Schwefelnatrium. Der dunkelrothbraune Niederschlag schmilzt nicht beim Erhitzen, verliert jedoch einen Theil des Operments, und läßt eine graue, metallische, poröse Masse.

E. *Dreifach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelzinn.* — Der mit Zinnchloridlösung erhaltene gelbe, schleimige Niederschlag wird beim Trocknen pomeranzengelb, von schön gelbem Pulver, und verhält sich beim Erhitzen wie C. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 147).

F. *Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelzinn.* — Sowohl das ²/₃-gesättigte als das gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium giebt mit Zinnchlorür einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag.

G. *Fünffach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelzinn.* — Das ²/₃-gesättigte und das gesättigte Natriumsalz erzeugen mit Zinnchloridlösung einen blaßgelben, schleimigen, das Filter verstopfenden, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 28).

H. Das Zinnchlorid vereinigt sich mit Dreifach-Chlorarsen unter Wärmeentwicklung. J. DAVY.

I. *Arsensaures Zinnoxydul mit Zinnchlorür.* — Man versetzt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des arsens. Kalis mit überschüssiger Zinnsalzlösung. Krystallischer Niederschlag, welcher bei Luftabschluß erhitzt sich plötzlich zersetzt unter Ausstoßen weißer Dämpfe und Bildung eines schönen Arsenspiegels. An offener Luft erhitzt zersetzt es sich mit starkem Arsengeruch. LENSSEN.

			LENSSEN.
4 SnO	536	62,54	62,95
As^2O^5	230	26,84	27,10
2 HCl	73	8,54	9,29
H^2O	18	2,10	
$Cl.Sn^2.O^3.AsO,H^2O$	857	100,00	

K. *Arsensaures und zinnsaures Natron.* — 1. Durch Kochen von gesättigtem arsensaurem Natron mit Zinnoxydhydrat. — 2. Man behandelt arsensaures Zinnoxyd mit Natron, wobei es sich in zwei Natronsalze spaltet. $2(2SnO^2,As^2O^5) + 9Na^2O = 6Na^2O,SnO^2,2As^2O^5 + 3Na^2.O^2.SnO$. — Seidenglän-

zende Nadeln, schwieriger löslich als zinns. Natron. Haeffely (*Phil. Mag.* [4] 10, 290; *J. B.* 1855, 395).

			Haeffely.
6 Na^2O	372	19,77	19,60
SnO^2	150	7,97	7,89
2 As^2O^5	460	24,43	25,11
50 H^2O	900	47,83	48,00
$6Na^2O,SnO^2,2As^2O^5,50H^2O$	1872	100,00	100,60

Zinn und Antimon.

A. *Antimonzinn.* — Durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt, oder durch Schmelzen des Schwefelantimons mit überschüssigem Zinn, *Regulus Antimonii jovialis.*

a. 12 Th. Zinn auf 1 Antimon. Das zu Gefäßen angewandte *Pewter.*

b. 10 Th. Zinn auf 1 Antimon. Ganz ductil. Chaudet.

c. 9 Th. Zinn auf 1 Antimon. Gewöhnlich mit Spuren von Kupfer. Spec. Gew. als Blech 7,339, als Guß 7,361. *Britanniametall.* Karmarsch (*Dingl.* 129, 438).

d. 7 Th. Zinn auf 1 Antimon. Von schönem Klang. Kastner (*Kastn. Arch.* 19, 424).

e. 3 Th. Zinn auf 1 Antimon. Minder ductil als Zinn, von 7,059 spec. Gew. Chaudet. Härter, zäher und dauerhafter als das gewöhnliche Letternmetall. Johnson (*Chem. Gaz.* 1855, 180).

f. 1,5 Th. Zinn auf 1 Antimon. Spröde, minder blättrig als Antimon. Gmelin.

g. 1 Th. Zinn auf 1 Antimon. Höchst spröde, leicht zu pulvern, von 6,803 spec. Gew. Chaudet.

Die ductilen Gemische werden durch Zusatz von etwas Blei spröde. Kochende Salzsäure nimmt aus denselben nur dann alles Zinn auf (unter Antimonwasserstoffentwicklung?), wenn seine Menge wenigstens die neunfache des Antimons beträgt, und läßt das Antimon als ein schwarzes Pulver zurück. Chaudet (*Ann. Chim. Phys.* 3, 376; *N. Tr.* 2, 1, 167).

Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 111) hat nach Versuchen von Long das spec. Gew. von folgenden Zinn-Antimonlegirungen mitgetheilt, wo Sb = 122,3, Sn = 116, das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1:

$SbSn^{100}$	7,284	bei 20°,2	$SbSn^5$	7,140	bei 19°,0	Sb^2Sn	6,844	bei 13°,8
$SbSn^{50}$	7,279	bei 20°,0	$SbSn^3$	7,100	bei 10°,6	Sb^4Sn	6,781	bei 13°,5
$SbSn^{20}$	7,276	bei 19°,4	$SbSn^2$	7,023	bei 15°,8	Sb^8Sn	6,747	bei 13°,4
$SbSn^{10}$	7,208	bei 18°,5	SbSn	6,929	bei 15°,8	$Sb^{12}Sn$	6,739	bei 16°,2

B. *Antimonsaures Zinnoxydul.* — a. $2SnO,Sb^2O^5$. — Man setzt antimons. Kali zu überschüssiger, mit Essigsäure angesäuerter Zinnsalzlösung und wäscht die weißen Flocken mit kaltem Wasser. Die lufttrockne Verbindung wird durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt, die warm bereitete salzs. Lösung dagegen orangefarben gefällt, weil in letzterer das leicht zersetzbare Salz in zinns. Antimonoxyd übergegangen ist. Lenssen (*Ann. Pharm.* 114, 113; *J. B.* 1860, 184).

b. $SnO,Sb^2O^5,2H^2O$. — Man digerirt Antimonsäurehydrat (aus Antimonchlorid durch Wasser gefällt) 12 bis 24 Stunden bei 60 bis 80° mit schwach saurer Zinnsalzlösung. Ziegelfarben; im Kohlensäurestrom entwässert, gelbgrau. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt sich das Zinnoxydul zu Oxyd und das Pulver wird hellgelb. Wird sowohl von Säuren als Alkalien nur schwierig angegriffen; am leichtesten von heißer concentrirter Schwefelsäure. Schiff (*Ann. Pharm.* 120, 55; *J. B.* 1861, 277).

c. $2SnO,3Sb^2O^5,4H^2O$. — Durch 8- bis 10-stündige Digestion von 100 Th. wasserfreier Antimonsäure mit Zinnsalzlösung bei 35 bis 40° erhielt SCHIFF 134,3 Th. (Rechn. 135,0) der gelben Verbindung, welche nach dem Erwärmen mit Salpetersäure und schwachem Glühen 130,3 (Rechn. 130,9) Th. Zinn- und Antimonsäure gaben. — d. $SnO,2Sb^2O^5$. — Durch vierstündige Digestion von Antimonsäurehydrat mit Zinnchlorür bei 30 bis 40° erhielt SCHIFF Zahlen, welche diesem Verhältniß annäherungsweise entsprechen.

a.

	Lufttrocken.		LENSSEN.
2 SnO	268	45,29	45,33
Sb^2O^5	324	54,61	55,64
$2SnO,Sb^2O^5$	592	100,00	100,97

b.

			SCHIFF.
SnO	134	27,13	
Sb^2O^5	324	65,58	65,65
2 H^2O	36	7,29	7,07
$Sn.O^2.2SbO^2,2H^2O$	494	100,00	

C. *Antimonsaures Zinnoxyd.* — Verdünnt man Salzsäure, in welcher Antimonsäure und Zinnsäure zugleich gelöst sind, mit Wasser, so fallen beide Metallsäuren vereinigt nieder, und die Flüssigkeit verliert fast allen Metallgehalt. THÉNARD. — Erhitzt man einerseits Zinn und anderseits Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln und mischt dann beide Flüssigkeiten, so verwandeln sich die beiden darin enthaltenen weißen Pulver unter neuer Entwicklung salpetriger Dämpfe in ein gelbes, weil sich das aus dem Antimon gebildete antimons. Antimonoxyd [salpeters. Antimonoxyd] zu Antimonsäure oxydirt, welche sich mit dem Zinnoxydul [Zinnoxyd] vereinigt. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 504; *J. pr. Chem.* 24, 253). Vergl. B, b u. c.

D. *Fünffach-Schwefelantimon-Einfach-Schwefelzinn.* — Schlippe's Salz fällt Zinnchlorür dunkelbraun. RAMMELSBERG.

Antimonwasserstoff wirkt auf Zinnchlorid nicht ein MAHN (*Jenaer Zeitschr.* 5, 162).

Zinn und Tellur.

A. *Tellurzinn.* — Tellur schmilzt leicht mit Zinn zusammen.

B. *Zweifach-Schwefeltellur-Einfach-Schwefelzinn.* — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz und verwandelt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Verlust von Schwefel in eine graue metallglänzende Masse.

C. *Zweifach-Schwefeltellur-Zweifach-Schwefelzinn.* — Der Niederschlag ist dunkler braun. BERZELIUS.

Zinn und Wismuth.

A. *Wismuthzinn.* — Ein Gemisch von 177 Th. (3 At.) Zinn und 213 Th. (2 At.) Wismuth, nach dem Schmelzen abgekühlt, zeigt nur einen Erstarrungspunct, indem es sich erst regelmäßig auf 143° abkühlt, dann längere Zeit diese Temperatur beibehält, bis die beim Erstarren der Legirung frei werdende Flüssigkeitswärme entwichen ist. Alle übrigen Gemische zeigen außerdem noch einen höheren Erstarrungspunct (den man als den Ausscheidungspunct bezeichnen kann), indem zuerst der Ueberschuß des einen oder andern Metalls fest wird [oder, da dieser Punct variirt, eine andere bestimmte Legirung mit Ueberschuß eines der zwei Metalle], und hierauf bei 143° die noch flüssig bleibende Legirung Sn^3Bi^2. Sn^4Bi zeigt diesen höheren Erstarrungs-, oder den Ausscheidungspunct bei 190°, Sn^2Bi bei 160°, SnBi bei 150°, Sn^2Bi^3 bei 170° und $SnBi^2$ bei 190°. RUDBERG (*Pogg.* 18, 240).

a. 40 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz ductil, wird durch Zusatz von 1 Th. Blei weniger streckbar. CHAUDET. — b. 25 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Etwas ductil. CHAUDET. — c. 8 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 199°. LEWIS. — d. 3 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Pulverisirbar, von mattem grauem Bruche und 7,776 spec. Gew. Tritt

an erhitzte Salzsäure alles Zinn nebst wenig Wismuth ab. CHAUDET. — e. 2 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 166°. LEWIS. — f. 236 Th. (2 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Von 8,085 spec. Gew. REGNAULT. Vergl. unten. — g. 1 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz spröde, pulverisirbar, von feinkörnigem Bruche und 8,345 spec. Gew. CHAUDET. Schmilzt bei 138°. LEWIS. Dehnt sich beim Erstarren stark aus. MARX. Verhält sich gegen Salzsäure wie d. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 5, 142; *N. Tr.* 2, 2, 349). — h. 177 Th. (3 At.) Zinn auf 213 Th. (2 At.) Wismuth: Schmilzt bei 131 bis 137°. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 3, 90). — i. 118 Th. (1 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Von 8,759 spec. Gew. REGNAULT. Spec. Gew. 8,418, Schmelzpunct 134°,4. THOMSON. — k. 354 Th. (3 At.) Zinn auf 904 (4 At.) Wismuth: Schmilzt bei 136°. RUDBERG. — l. 1 At. Zinn auf 2 At. Wismuth. Spec. Gew. 8,709, Schmelzpunct 137°,8. THOMSON (*J. B.* 1847 u. 1848, 1041).

MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 113) giebt nach Versuchen von CARTY das spec. Gew. für folgende Zinn-Wismuthlegirungen, wobei Sn = 118, Bi = 208, Wasser bei 0° = 1:

$BiSn^{22}$	7,438 bei 19°,9	Bi^2Sn	9,178 bei 15°,9	$Bi^{60}Sn$	9,774 bei 23°,0
$BiSn^4$	7,943 bei 20°,0	Bi^4Sn	9,435 bei 15°,0	$Bi^{88}Sn$	9,803 bei 22°,8
$BiSn^3$	8,112 bei 14°,2	Bi^8Sn	9,614 bei 12°,7	$Bi^{120}Sn$	9,811 bei 19°,0
$BiSn^2$	8,339 bei 13°,9	$Bi^{12}Sn$	9,675 bei 15°,2	$Bi^{180}Sn$	9,814 bei 19°,5
BiSn	8,772 bei 12°,6	$Bi^{20}Sn$	9,737 bei 19°,8	$Bi^{400}Sn$	9,815 bei 18°,1

Die Legirungen Bi^4Sn bis $Bi^{400}Sn$ ziehen sich beim Abkühlen sehr stark zusammen, so daß das im Innern noch flüssige Metall durch die äußere erstarrte Kruste in größeren oder kleineren Kugeln hindurchbricht. Bei den übrigen ist die Zusammenziehung nur gering.

Nach RICHE (*Compt. rend.* 55, 143; *J. B.* 1862, 111) haben folgende Zinn-Wismuthlegirungen bei 18° das spec. Gew.:

Bi^4Sn	9,434	BiSn	8,754	$BiSn^2$	8,327	$BiSn^3$	8,097
Bi^2Sn	9,145	Bi^2Sn^3	8,506	Bi^2Sn^5	8,199	Bi^2Sn^7	8,017

Das Maximum der Contraction zeigt nach RICHE Bi^2Sn^5, welche Legirung silberweiß, krystallisch-körnig ist und von Wasser nur langsam angegriffen wird.

B. *Antimon-Wismuthzinn.* — 236 Th. (2 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth und 129 Th. (1 At.) Antimon: Von 7,883 spec. Gew. bei 20°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136).

Zinn und Zink.

A. *Zinnzink.* — Beide Metalle lassen sich leicht zusammenschmelzen; das Gemisch ist härter als Zinn und Zink, und weniger streckbar als Zinn. — Sn^6Zn zeigt nur einen Erstarrungspunct bei 204°. Vergl. das bei Wismuthzinn Gesagte. Die übrigen Gemische zeigen außerdem noch einen, je nach der Natur des Gemisches veränderlichen, höheren. RUDBERG.

	$Sn^{12}Zn$	Sn^6Zn	Sn^4Zn	Sn^3Zn	Sn^2Zn	SnZn
Beweglicher Punct	210°	—	230°	250°	280°	320°
Fixer Punct . .	204°	204°	204°	204°	204°	204°

Spec. Gew. der Zinn-Zinklegirungen nach CROOKEWITT (*Specimen chem. de conjunct. met. Amstelodami,* 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 394): $ZnSn^2$ 7,235, ZnSn 7,115, Zn^2Sn 7,096; nach THOMSON: $ZnSn^2$ 7,231, Schmelzpunct 196°,5; ZnSn 6,427, Schmelzpunct 195°,3; nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120): $ZnSn^2$ 7,274, ZnSn 7,262, Zn^2Sn 7,188, Zn^3Sn 7,180, Zn^4Sn 7,155, Zn^5Sn 7,140, $Zn^{10}Sn$ 7,135. — 100 Th. Zinn mit 11 Th. Zink geben das unächte Blattsilber. KARMARSCH. — Ueber technische Eigenschaften verschiedener Zinnzinklegirungen s. GUETTIER (*Moniteur industr.* 1848, Nr. 1255 bis 1258 und 1261 bis 1268; *Dingl.* 114, 128).

B. *Zinnsaures Zinkoxyd.* $Zn.O^2.SnO,2H^2O$. — Zinns. Kali giebt mit Zinksalzen einen weißen, nach dem Trocknen rothgelben Niederschlag, welcher beim Glühen 14 Proc. (Rechn. 13,00) Wasser verliert. MOBERG (*Dissert. chem. de stannatibus*, Helsingforss. 1838).

C. *Zweifach-Fluorzinnzink.* — Hexagonale und zwar rhomboedrisch-hemiedrische Säulen, isomorph mit den Fluorzinnverbindungen des Magnesiums, Mangans und Kadmiums. — ∞P2, R, −2R, letzteres schwach entwickelt. — R : R = 127°16′; R : ∞P2 = 116°22′; −2R : −2R = 96°47′; ∞P2 : −2R = 131°36′. Beim Erhitzen entweicht Fluorwasserstoff mit dem Wasser. An der Luft geglüht, läßt das Salz 57,22 Proc. ZnO + SnO^2 (Rechn. = 57,04). Marignac.

			Marignac.
Zn	65	16,05	16,27
Sn	118	29,13	28,32
6 F	114	28,15	
6 H^2O	108	26,67	
$ZnF^2,SnF^2,6H^2O$	405	100,00	

Zinn und Kadmium.

A. Die Legirungen von Zinn und Kadmium sind sehr dehnbar. Wood (*Chem. News* 6, 135). – Nach Rudberg schmilzt die Legirung $CdSn^2$ bei 173°,8. — Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 113) fand das spec. Gew. für folgende Zinn-Kadmiumlegirungen, wobei Sn = 116, Cd = 112, Wasser bei 0° = 1:

$CdSn^6$ 7,434 bei 12°,7 $CdSn^2$ 7,690 bei 12°,9 Cd^2Sn 8,139 bei 11°,1 Cd^6Sn 8,432 bei 15°,0
$CdSn^4$ 7,489 bei 15°,0 CdSn 7,904 bei 13°,2 Cd^4Sn 8,336 bei 14°,5

B. *Zweifach-Fluorzinnkadmium.* — Hexagonale Säulen, mit Zweifach-Fluorzinnzink (s. oben) isomorph. ∞P2, R. — R : R = 127° ungefähr. Drei abwechselnde Prismenflächen häufig so mächtig entwickelt, daß das Prisma dreiseitig erscheint. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 261; *J. B.* 1859, 112).

			Marignac.
Cd	112	24,78	24,81
Sn	118	26,11	25,42
6 F	114	25,22	
6 H^2O	108	23,89	
$CdF^2,SnF^4,6H^2O$	452	100,00	

C. Die Legirungen von 2 Th. Zinn, 1 Kadmium und 3 Wismuth, von 3 Th. Zinn, 2 Kadmium und 5 Wismuth und von 1 Th. Zinn, 1 Kadmium und 2 Wismuth schmelzen alle bei 95°. v. Hauer (*J. pr. Chem.* 94, 436; *J. B.* 1865, 236).

Zinn und Zinn.

A. *Zinnsaures Zinnoxydul?* — a. *α-Zinnsaures.* — Das aus Zinnchloridlösung dargestellte Hydrat wird einige Stunden mit Zinnchlorürlösung digerirt. Orangegelb. 100 Th. Zinnsäure in Form von Hydrat geben, in diese gelbe Verbindung verwandelt, nach dem Glühen 116,4 Th. SnO^2 (Rechn. 116,67). Schiff (*Ann. Pharm.* 120, 53; *J. B.* 1861, 276).

			Schiff.
SnO	134	11,92	
6 SnO^2	900	80,07	79,94
5 H^2O	90	8,01	8,35
$SnO,6SnO^2,5H^2O$	1124	100,00	

b. *Metazinnsaures.* — *α. Wasserfreies.* $SnO,7SnO^2$. — 1. Durch Erhitzen von *β* in einem Kohlensäure- oder Stickstoffstrom. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 478). Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 44, 2, 734). — 2. Durch

Behandeln von entwässerter Zinnsäure mit Zinnchlorür. FREMY. Diese Bildungsweise leugnet SCHIFF. Vergl. γ. — 3. Durch Glühen von Metazinnsäure in einer Kohlensäure- oder Ammoniakatmosphäre. TSCHERMAK. Dunkelbraun. Nach TSCHERMAK hält das nach (1) dargestellte auf 1 Atom Sn 1,872 At. O, das nach (3) in Kohlensäure dargestellte auf 1 At. Sn 1,884 At. O, das in Ammoniak dargestellte auf 1 At. Sn 1,876 O (Rechn. 1,875).

β. *Gewässertes.* — Metazinnsäurehydrat mit Zinnchlorürlösung (einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40 bis 50°, SCHIFF) digerirt, erzeugt einen orangefarbenen, in Wasser unlöslichen Körper, welcher sich bei 140° im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom entwässert. Bei Luftzutritt erhitzt, wird er weiß, indem sich Metazinnsäure bildet. Salpetersäure entwickelt mit ihm rothe Dämpfe und bildet Metazinnsäure. Löst sich in Kalilauge mit gelblicher Farbe, welche beim Kochen verschwindet, die Lösung verhält sich wie metazinns. Kali und Zinnoxydulkali; bei einer gewissen Concentration scheidet sie metallisches Zinn ab. In Salzsäure löst sich die Verbindung unter Bildung von Zinnchlorür und salzs. Metazinnoxyd. FREMY. — Nach FREMY läßt sich bei Ueberschuß von Metazinnsäurehydrat alles Zinnchlorür aus der Lösung entfernen, nicht nach TSCHERMAK. Auch hält nach TSCHERMAK die kalische oder salzs. Lösung erst nach Stunden oder Tagen Zinnoxydul und Chlorür. 100 Th. der entwässerten Verbindung geben nach FREMY beim Glühen an der Luft 102,91 Th. SnO^2 (Rechn. für $SnO,3SnO^2$ 102,74); nach TSCHERMAK 101,6 SnO^2 (Rechn. für $SnO,6SnO^2$ 101,55). Nach SCHIFF geben 100 Th. Zinnsäure in Form von Hydrat in die Verbindung übergeführt und an der Luft geglüht 116,33 Th. SnO^2, oder 6 At. SnO^2 geben 6,98 At.

	Lufttrocken.		TSCHERMAK.
7 Sn	826	69,06	69,03
13 O	208	17,40	
9 H^2O	162	13,54	13,62
$SnO,6SnO^2,9H^2O$	1196	100,00	

	Bei 85° getrocknet.		SCHIFF.
SnO	134	12,12	
6 SnO^2	900	81,47	81,1
4 H^2O	72	6,51	7,0
$SnO,6SnO^2,4H^2O$	1106	100,00	

FREMY's Verbindung hielt [in welcher Weise getrocknet?] 9,5 Proc. H^2O. Er giebt die Formel $SnO,3SnO^2,3H^2O$, welche 8,53 Proc. erfordert.

γ. $SnO,20SnO^2$. — Entwässerte Zinnsäure wird beim Digeriren mit Zinnchlorürlösung in der Kälte oder bei 50 bis 60° chocoladebraun. Das Product wird kaum von Salzsäure angegriffen, von nahezu concentrirter Schwefelsäure erst beim Erhitzen gelöst, von Salpetersäure erst beim Kochen oxydirt. Löst sich im schmelzenden Kalihydrat zu zinns. Kali. 100 Th. entwässerte Zinnsäure, in die Verbindung übergeführt und an der Luft geglüht, geben 104,88 Th. SnO^2 (Rechn. 105). Einmal wurden nur 102,4 Th. SnO^2 erhalten. SCHIFF.

Fernere Verbindungen des Zinns.

Mit allen folgenden Metallen. Da das Zinn diese Metalle spröde macht, hieß es *diabolus metallorum.*

SECHS UND DREISSIGSTES KAPITEL.

THALLIUM.

CROOKES. *Chem. News* 3, 193, 303; *Chem. Centr.* 1861, 496; *J. B.* 1861, 44, 130. — *Roy. Soc. Proc.* 12, 150; *Ann. Pharm.* 124, 203; *J. B.* 1862, 176 f. — *Chem. News* 7, 290; 8, 159, 195, 219, 231, 243, 255, 279; *Chem. Centr.* 1864, 401; *J. B.* 1863, 246 f. — *Chem. Soc. J.* [2] 2, 112; *J. pr. Chem.* 92, 272 (mit Bemerkungen von WERTHER); *Chem. Centr.* 1864, 1041.
LAMY. *Compt. rend.* 54, 1255; *Ann. Pharm.* 124, 215; *J. B.* 1862, 176 f. — *De l'existence d'un nouveau métal, le Thallium.* Lille 1862; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 385; *J. pr. Chem.* 88, 392; *J. B.* 1862, 176 f. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 410; *Zeitschr. Chem.* 1865, 388; *J. B.* 1865, 245 f. — *Bull. soc. chim.* [2] 11, 210; *Zeitschr. Chem.* 1869, 416.
LAMY u. DESCLOIZEAUX. *Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 310; *J. B.* 1868, 252.
BÖTTGER. *J. pr. Chem.* 89, 378; 90, 22, 145, 151; *J. B.* 1863, 245 f. — *J. pr. Chem.* 96, 294; *J. B.* 1866, 860.
WILLM. *Bull. soc. chim.* 5, 354; *Chem. Centr.* 1864, 410; *J. B.* 1863, 251. — *Bull. soc. chim.* [2] 2, 89; *J. B.* 1864, 250. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 5; *Zeitschr. Chem.* 1865, 488; *J. B.* 1865, 242 f.
WERTHER. *J. pr. Chem.* 91, 385; 92, 128, 351, 358; *Bull. soc. chim.* [2] 2, 272; 3, 58 (mit Bemerkungen von WILLM); *J. B.* 1864, 246. — *J. pr. Chem.* 104, 178.
HEBBERLING. *Ann. Pharm.* 134, 11; *J. B.* 1865, 249.
STRECKER. *Ann. Pharm.* 135, 207; *J. B.* 1865, 252.
CARSTANJEN. *J. pr. Chem.* 102, 65 u. 129; *J. B.* 1867, 275.

Von θαλλος, ein grüner Zweig. — Von CROOKES zu Anfang 1861 im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz durch Spectralanalyse entdeckt. LAMY stellte im Mai 1862 die metallische Natur des Thalliums fest.

Vorkommen. — Im genannten Selenschlamm, CROOKES, sowie im Bleikammerschlamm von Loos, LAMY, von Oker. BÖTTGER. — In vielen kupferhaltigen Kiesen, CROOKES; im Schwefelkies von Theux, Namur, Philippeville, Alais, Nantes, von Spanien, von Bolivia, LAMY, von Meggen im Siegener Lande (wahrscheinlich als Schwefelthallium), CARSTANJEN; im Röstflugstaub der Kiese von Theux zu 0,5 bis 0,75 Proc., BÖTTGER; in solchem arsenhaltiger Kiese, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 142, 263; *J. B.* 1867, 274); in solchem der Kiese von Meggen zu 3,5 Proc., CARSTANJEN, von Ruhrort, welcher 1 Proc. rohes Chlorthallium liefert, GUNNING (*Arch. néerland. des sciences exactes et nat.* 3, 86; *J. B.* 1868, 247); im Flugstaub von (schwefelkieshaltigen) amerikanischen Anthraciten. RÖPPLER (*Sill. am. J.* [2] 35, 420). — Im aus spanischen Kiesen gewonnenen Rohschwefel zu 0,29 Proc., sowie im Schwefel von Lipari. CROOKES. — In mancher aus Kiesen bereiteten Schwefelsäure, BÖTTGER, und in hiermit dargestellter Salzsäure. CROOKES. — In einigen Erzen und Hüttenprodukten des Harzes. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 1865 Nr. 23). In einer auf dem Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar aus Rammelsberger Kiesen gewonnenen Lauge zu 0,05 Proc. Chlorthallium, BUNSEN (*Ann. Pharm.* 133, 108; *J. B.* 1865, 242); als Chlorür im Badesalze von Nauheim und von Orb, sowie im Mutterlaugensalz von Dürrenberg. BÖTTGER. — Im Lepidolith aus Mähren zu 0,006 Proc. und im Glimmer von Zinnwald zu 0,006 Proc. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 48 [2], 734; *J. B.* 1864, 245). — Im Crookesit aus Skrikerum in Småland zu 16,27 bis 18,55 Proc. NORDENSKJÖLD (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1866, Nr. 10; *J. B.* 1867, 274 u. 977). — In einem Braunstein unbekannten Ursprungs

zu 1 Proc. Bischoff (*Ann. Pharm.* 129, 375). — Im käuflichen Wismuth. Herapath (*Pharm. J. Trans.* 4, 302; *J. B.* 1863, 243 u. 687), Crookes. — Im käuflichen Tellur. Werther (*J. pr. Chem.* 89, 189). — Bisweilen im käuflichen Schwefelkadmium. Crookes.

Darstellung. 1. Aus dem gelösten schwefels., salpeters. (oder salzs., Lamy) Salz, am besten aus ammoniakalischer Lösung oder der in heißer Natronlauge, Werther, scheidet man das Thallium mittelst Zink oder durch einen schwachen elektrischen Strom und schmilzt das Metall in Wasserstoff oder Leuchtgas, Crookes, oder mit Cyankalium. Lamy. — Oder man knetet das ausgewaschene Metall zuerst unter Wasser zur Masse, vereinigt es durch Hämmern in einem Diamantmörser, Crookes, oder auf dem Ambos zu dichten Würfeln, schmilzt diese, gut abgetrocknet, im Porzellantiegel ohne Zusatz irgend eines Flusses und gießt das Metall in Stangen. Carstanjen. — Die Reduction der Oxyde durch Wasserstoff ist mit Schwierigkeiten verbunden. Crookes, Lamy. — 2. Durch Reduction des kohlens. Salzes mit der berechneten Menge Kohle oder des geschmolzenen Chlorürs mit Zink. Das Chlorür läßt sich auch durch Kalium oder Natrium reduciren, aber das so erhaltene Thallium hält Alkalimetall. Lamy. — 3. Durch Schmelzen des Jodürs mit Cyankalium. Werther. — Auch kann man das Chlorür mit Cyankalium oder schwarzem Flusse schmelzen, doch darf kein schwefels. Salz zugegen sein, weil sonst das Thallium schwefelhaltig wird. Das so ausgeschiedene Metall wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung von vorhandenen fremden Metallen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Chlorür schwefelsäurefrei gewaschen, getrocknet und mit schwarzem Fluß reducirt. So erhält man das Metall in größter Reinheit. Willm. — 4. Durch Erhitzen des oxals. Thalliumoxyduls in einer Glasröhre. Willm.

Darstellung aus den Rohmaterialien. — a. *Aus Kiesen.* 1. Die feingepulverten Kiese werden möglichst vollständig in starker Salzsäure unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure gelöst, die verdünnte und filtrirte Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, stark, jedoch nicht zur teigigen Consistenz eingedampft, mit Wasser versetzt, filtrirt, stark verdünnt und mit kohlens. Natron deutlich alkalisch gemacht. Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschuß, erhitzt einige Zeit mäßig und filtrirt. Der Niederschlag hält alles Blei und Wismuth. Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Thallium, Kadmium und Quecksilber ausgeschieden, während Kupfer, Arsen und Antimon gelöst bleiben. Aus den gefällten Schwefelmetallen kann Schwefelkadmium durch warme verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden; das Schwefelquecksilber bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zurück. Man verdampft die salpeters. Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und fällt das Thallium mittelst Zink. Crookes. — 2. Man destillirt den in wallnußgroße Stücke zerschlagenen Kies in eisernen Retorten bis 15 bis 16 Proc. (Schwefel und Schwefelmetall) übergegangen sind, kocht das erstarrte und zerschlagene Destillat mit Aetznatron, verdünnt mit Wasser, löst den aus Schwefelkupfer, -Thallium und -Eisen bestehenden, schwarzen Bodensatz in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure und fällt mit Salzsäure und schwefligs. Natron Thalliumchlorür. Aus dem Filtrat wird der Rest des Thalliums zugleich mit etwas Kupferjodür durch Jodkalium gefällt. Die Jodüre werden durch Schwefelammonium zersetzt, die Schwefelmetalle in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, abgeraucht, in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankalium entfärbt. Hierauf fällt man das Thallium mit Schwefelammonium, löst das Schwefelthallium in Schwefelsäure und Salpetersäure, raucht ab, vereinigt die Lösung mit derjenigen des aus dem Chlorür dargestellten Sulfats und scheidet das Metall mit Hülfe von 3 Grove'schen Elementen aus. Crookes. — b. *Aus dem Bleikammerschlamm.* 1. Der Schlamm wird mit Bleiglätte oder Kalk neutralisirt, dann drei oder vier Mal mit der etwa fünffachen Menge heißen Wassers ausgewaschen und die vereinigten Waschwässer bis zu $^{9}/_{10}$ eingedampft. Aus der erkalteten, völlig klaren Flüssigkeit schlägt Salzsäure Thalliumchlorür nieder, welches mit schwach salzs. Wasser gewaschen

und in der Hitze durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, wobei man zur völligen Zersetzung bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzen muss. Das geschmolzene halbgesättigte schwefels. Salz wird in der 25-fachen Menge Wasser gelöst und vom Blei, Quecksilber und Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Man verdunstet das Filtrat zur Krystallisation und reducirt aus dem reinen schwefels. Salze das Thallium durch Zink oder mittelst des elektrischen Stromes. Lamy. — 2. Man kocht den Schlamm mit dem 4- bis 6-fachen Gewicht Wassers, fügt nach und nach unter Umrühren so viel gepulvertes kohlens. Natron zu, daß die Flüssigkeit stark alkalisch ist, kocht bis der Niederschlag schwarz geworden, filtrirt, versetzt das Filtrat mit wenig Cyankalium, kocht auf, filtrirt wieder und fällt aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff Schwefelthallium. Der obige schwarze Rückstand wird mehrmals mit einer mäßig concentrirten Oxalsäurelösung ausgekocht, das saure Filtrat mit kohlens. Natron neutralisirt und wie vorhin mit Cyankalium und Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausgewaschene Schwefelthallium wird in kochender Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne abgedampft, das neutrale schwefels. Salz in Wasser gelöst und die kalte Lösung mit Zink gefällt. Böttger. — c. *Aus dem Flugstaub der Schwefelsäurefabriken.* 1. Wie b, doch ohne Zusatz von Kalk oder Mennige. Crookes. — 2. Man kocht den aufs allerfeinste geriebenen Flugstaub mit dem 4-fachen Gewicht Wasser aus, fällt das Thallium mit Zink, löst das gewaschene Metall in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure in der Hitze, dampft zur Trockne ab und fällt die säurefreie Lösung wieder mit reinem Zink. Böttger. — 3. Man kocht den fein zerriebenen Staub mit Wasser aus, versetzt das siedende Filtrat bis zu stark alkalischer Reaction mit kohlens. Natron, fügt dann unterschwefligs. Natron in nicht zu kleiner Menge hinzu, kocht einige Male auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelthallium sondert sich beim schwachen Erhitzen in dicken Flocken ab und wird nach b, 2 behandelt. Böttger. — 4. Man kocht wiederholt mit Sodalösung, fällt mit überschüssigem Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und gewinnt aus dem Filtrat das leicht krystallisirende schwefels. Salz, dessen ammoniakalische Lösung mit Jodkalium gefällt wird. Das gewaschene und getrocknete Jodür wird durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt. Werther. — 5. Man kocht den Staub wiederholt mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser (oder mit reinem, Carstanjen), fällt aus dem filtrirten (und erkaltetem, Carstanjen) Auszuge durch Salzsäure (und heftiges Schütteln, Carstanjen) Thalliumchlorür, verwandelt dieses in neutrales schwefels. Salz und scheidet aus der Lösung das Thallium mittelst eines elektrischen Stromes, indem man in einem, unten mit Blase verbundenen weiten Glasrohre, das bis zur Höhe der Thalliumlösung mit angesäuertem Wasser gefüllt ist, eine Zinkplatte befestigt und diese an ihrem oberen Ende fest mit einem in die Thalliumlösung eingesenkten Platin- oder Kupferdraht verbindet. Das nach einigen Tagen vollständig ausgeschiedene Metall wird bei Luftabschluß gewaschen, zwischen Papier gepreßt, getrocknet und mit Cyankalium geschmolzen. Wöhler (*Ann. Pharm.* 142, 263; *J. B.* 1867, 274). — In gleicher Weise verfährt Carstanjen, nur scheidet Er das Thallium aus der neutralen Lösung des schwefels. Salzes durch Zink. Vgl. auch oben. — 6. Der Flugstaub wird mit einer Mischung von Knochenasche, Schwefelsäure und Wasser längere Zeit erwärmt, die Masse colirt, der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt und die vereinigten Auszüge durch Salzsäure gefällt. (Aus dem Filtrat, welches noch Thallium, theils als Chlorür, theils als Oxyd hält, wird nach dem Reduciren mit schwefligs. Natron und theilweiser Neutralisation mit kohlens. Natron alles Thallium mit Jodkalium gefällt). Das rohe Chlorür wird nach und nach in eine Lösung von kohlens. Natron eingetragen, in welche man einen raschen Chlorstrom einleitet, mit der Vorsicht, die Flüssigkeit immer alkalisch zu halten. Das ausgeschiedene schwarze Oxyd wird in Wasser vertheilt und durch schweflige Säure reducirt, wo die entstehende Lösung Krystalle von reinem schwefels. Thalliumoxydul liefert. Gunning. — d. *Aus Zinkvitriollauge.* Aus der oben (s. Vorkommen) genannten Lauge werden durch Einsenken von Zinkblech Thallium, Kupfer und Kadmium geschieden. Das ausgeschiedene, rasch abgespülte Metallpulver wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt und die das Thallium und Kadmium enthaltende Lösung mit Jodkalium gefällt, vergl. c, 4. Aus 1 Cubikmeter Lauge erhält man 0,6 Kilogr. Thallium. Bunsen (*Ann. Pharm.* 133, 108; *J. B.* 1865, 242). — Ueber eine Darstellungsweise aus Lepidolith und Glimmer, welche

indessen nur Spuren von Thallium enthalten, s. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 50 [2], 268; *J. B.* 1864, 186 u. 246).

Eigenschaften. Dem Blei ähnlich, CROOKES, LAMY, weiß, mit einem Stich ins Bläulichgraue. LAMY. — Durch Zink ausgeschiedenes Metall ist immer krystallisch, auf der oberen Seite der Zinkstreifen bildet es Nadeln mit einzelnen Blättern gemischt, an der unteren fast immer breite, stark glänzende Blätter. CARSTANJEN. Die durch Schmelzen erhaltenen Barren haben krystallische Structur, welche auf der Oberfläche sichtbar wird, wenn man die Stücke in Wasser legt, um das Oxydhäutchen zu entfernen. Auch wird beim Biegen des Metalls ein Geschrei hörbar. LAMY. — Nimmt unter Wasser hohe Politur an. CROOKES. — Sehr weich, läßt sich mit dem Nagel (und mit Leichtigkeit durch Blei, CROOKES) ritzen und mit dem Messer schneiden; sehr hämmerbar, aber wenig zähe. LAMY, CROOKES. Man kann es weder feilen noch sägen, weil es die Instrumente verschmiert. Von geringerer Tragkraft als Blei und von ebenso geringer Elasticität. CROOKES. Läßt sich, ohne zu zerreißen, zu Blech von 0,015 Mm. Dicke auswalzen. LAMY. Läßt sich in der Kälte schweißen. CROOKES. — Giebt auf Papier einen Strich, CROOKES, LAMY, mit gelben Reflex, LAMY, der in kurzer Zeit verschwindet, durch ein lösliches Schwefelmetall aber wieder hervortritt. CROOKES. — Spec. Gew. 11,862 LAMY, zwischen 11,777 und 11,9 WERTHER; des geschmolzenen Thalliums 11,853 (gegen Wasser von 11° als Einheit), DE LA RIVE (*Compt. rend.* 56, 588; *J. B.* 1863, 249), 11,81 CROOKES; des gehämmerten 11,88 CROOKES; des zu Draht gezogenen 11,808 (wie vorher) DE LA RIVE, 11,91 CROOKES. — Schmilzt bei 290° LAMY, 285° CROOKES, verflüchtigt sich in der Rothglühhitze, LAMY, CROOKES, siedet in der Weißglühhitze und läßt sich im Wasserstoffstrom leicht destilliren, aber verdichtet sich nicht vollständig wieder. CROOKES. Bildet nur wenig über den Schmelzpunct erhitzt, an der Luft braune Dämpfe. CROOKES. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, und oxydirt sich unter Entwicklung eines eigenthümlich riechenden, weißlichen, mitunter auch röthlichen oder violetten Dampfes. Es riecht noch lange, nachdem das Erhitzen aufgehört. LAMY. — Diamagnetisch, schlechter (nach CROOKES guter) Leiter der Wärme und Elektricität. LAMY. Vgl. DE LA RIVE *a. a. O.*, MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* 118, 431; *J. B.* 1863, 249). Zieht sich nach dem Schmelzen beim Abkühlen stark zusammen. — In rectificirtem Steinöl überzieht es sich sehr schnell mit einer dunkelfarbenen Hülle; in chemisch reinem Benzol läuft es schwarz an, während das Benzol sich schwach trübt; in Chloroform sondert sich nach einiger Zeit ein schmutzig graugelber feiner Niederschlag ab, während das Metall mißfarbig anläuft. Absoluter Aethyl- und Methylalkohol nehmen in wenigen Augenblicken namhafte Mengen des Metalls auf. In völlig neutralem weingeistfreiem Essigäther wird das Metall in kurzer Zeit angegriffen und auf seiner ganzen Oberfläche krystallisch moirirt; der Essigäther bleibt klar, aber reagirt stark auf Thallium. Blankes Thallium bringt in reinem Aether sogleich starke Trübung, beim Schütteln ein schmutzig gelbgraues, fein krystallisches Pulver hervor. BÖTTGER.

Thallium ist ein- und dreiwerthig. Atomgewicht 204, LAMY, oder wenig geringer, WERTHER. Durch Bestimmung der Schwefelsäure im schwefels. Thalliumoxydul fand LAMY 204,3; durch Bestimmung des Chlors in Thalliumchlorür fand Er im Mittel von 3 Versuchen 204,0. — WERTHER fand im Mittel von 5 Versuchen, wo Er Thalliumjodür mit Zink und Kalilauge zersetzte und das Jod bestimmte, 204,4; im Mittel von 3, wo Er das Jodür mit Ammon und salpeters. Silberoxyd zersetzte, 203,5. CROOKES fand im Mittel von 5 nicht sehr übereinstimmenden Versuchen nach 5 verschiedenen Methoden 202,96. HEBBERLING bestimmte die Schwefelsäure im

schwefels. Thalliumoxydul und fand im Mittel von 3 Versuchen 204,13; durch Bestimmung des Chlors im Chlorür fand Er im Mittel von 2 Versuchen 203,65.

Verbindungen des Thalliums.

Thallium und Sauerstoff.

Ein *Thalliumsuboxyd*, welches CROOKES annahm, existirt nach LAMY nicht. Auch CROOKES erwähnt es später nicht.

A. *Thalliumoxydul.* — a. *Wasserfreies.* Das Metall läuft an der Luft an, indem es sich nach und nach mit einer grauschwarzen Oxydulschicht bedeckt, welche das übrige Metall vor Veränderung schützt. An der Luft auf 100° erhitzt wird es schnell braun, erhält aber durch Eintauchen in Wasser seinen Metallglanz sofort wieder wegen Löslichkeit des Oxyduls. Unter Wasser behält es seinen Glanz; es zersetzt das Wasser beim Sieden nicht, LAMY, aber in der Rothgluth, CROOKES, und leicht, selbst in der Kälte, bei Gegenwart einer Säure. — *Darstellung.* Man erhitzt das Oxydulhydrat bei Abschluß der Luft auf 100°. — Schwarzes Pulver, in Wasser löslich, indem es sich zuerst in gelbes Oxydulhydrat verwandelt. Schmilzt gegen 300° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche das Glas stark angreift. — Zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. LAMY. — Wird durch Kohlenoxyd in der Glühhitze reducirt. FLEMMING.

b. *Thalliumoxydulhydrat.* — Thallium, unter lufthaltigem destillirten Wasser verweilend, theilt diesem stark alkalische Reaction mit, BÖTTGER, bei längerem Stehen scheiden sich auf dem Metall durchsichtige Krystalle des Oxydulhydrats ab, welche nur wenig Kohlensäure halten. KR. 1. Man zersetzt die Lösung des schwefels. Salzes mit der berechneten Menge Barytwasser. LAMY. — 2. Durch abwechselndes Erhitzen des Metalls auf 100° und Eintauchen in Wasser erhält man eine ziemlich starke Lösung des Oxydulhydrats (und kohlens. Salzes, WERTHER). WILLM. — Gelb, krystallisch, lange prismatische Nadeln, LAMY, rhombisch. WILLM. — Zieht Kohlensäure aus der Luft an; das trockne Hydrat verwandelt sich bei 100° und selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum in schwarze oder schwarzviolette Pseudomorphosen des wasserfreien Oxyduls. LAMY. — Die Lösung ist farblos, stark alkalisch, riecht und schmeckt laugenartig und greift bei längerem Erhitzen in gläsernen oder Porzellangefäßen diese an. LAMY. Sie bräunt Curcuma, nach einiger Zeit verschwindet aber die Farbe, indem der Farbstoff vom Thalliumoxydul zerstört wird. WERTHER. Schreibt man mit dem Metall auf Curcumpapier, so bräunen sich die nach einiger Zeit mit Wasser befeuchteten Züge, verschwinden aber wieder, ERDMANN (*J. pr. Chem.* 89, 381; *J. B.* 1863, 250), indem der Farbstoff zerstört wird. WERTHER. Löst sich in Weingeist unter Bildung eines Alkoholats.

	Krystallisirt.		WILLM.
Tl^2O	424	88,70	88,3
3 H^2O	54	11,30	
$Tl.O.H,H^2O$	478	100,00	

Der von WILLM analysirte Krystall war zufällig erhalten.

Thalliumoxydulsalze. — Thallium löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in concentrirter sehr schnell; ebenso in Salpetersäure, schwierig in concentrirter Salzsäure. CROOKES. LAMY. — Die Salze sind meist farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. — Aus den neutralen Salzlösungen scheidet Zink, nicht aber Zinn oder Eisen Krystallblätter

von Thallium. LAMY. Andererseits schlägt Thallium aus Kupfer-, Silber-, Gold-, Quecksilber- und Bleilösungen die Metalle, und zwar das Blei krystallisch nieder. REID (*Chem. News* 12, 242; *J. B.* 1865, 243). Aus den alkalischen Lösungen scheidet Trauben- oder Milchzucker, sowie Zinnchlorür beim Kochen schwammiges Thallium ab, doch nicht vollständig. STRECKER. — Ueber Löthrohrreactionen s. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 779), SORBY (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 337). — Die wässrigen Lösungen werden von reinen und kohlens. Alkalien nicht gefällt. LAMY. — Neutrale Lösungen der Salze mit stärkeren Säuren werden von Schwefelwasserstoff theilweise (das schwefels. zu etwa $^1/_3$, HEBBERLING), mit starken Säuren angesäuerte werden nicht gefällt. LAMY. Aus essigs. oder kohlens. Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Thallium als schwarzes, sich leicht zusammenballendes Schwefelthallium, aus alkalischen Lösungen fällt schwarzbraunes, in Schwefelwasserstoffwasser mit brauner Farbe etwas lösliches, in Schwefelammonium, CROOKES, LAMY, ätzenden und kohlens. Alkalien, sowie in Cyankalium, CROOKES, unlösliches Schwefelthallium. Gelbes Schwefelammonium färbt eine Lösung von Thalliumchlorür oder eine verdünnte Lösung von schwefels. Thalliumoxydul anfangs intensiv rothbraun; bei größerem Zusatz, sowie beim Kochen bildet sich ein braunrother, allmählich braun und schwarz werdender, sich sehr schwer absetzender und leicht durch das Filter gehender Niederschlag. Einfach-Schwefelkalium erzeugt sogleich schwarzes, amorphes Schwefelthallium. Das Schwefelthallium wird von stärkeren Säuren (von Salz- oder Schwefelsäure schwierig, CROOKES) leicht gelöst, von Essigsäure nur schwierig angegriffen. HEBBERLING. — Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus kalten Lösungen der Thalliumoxydulsalze weißes, wenig lösliches (am Licht violettwerdendes, HEBBERLING) Chlorür, LAMY; aus heißen Lösungen scheidet es sich krystallisch ab. HEBBERLING. — Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle erzeugen in selbst sehr verdünnten Lösungen einen (im Augenblick der Fällung, HEBBERLING) rothgelben (nach kurzer Zeit, beim Kochen sogleich gelb werdenden, HEBBERLING) Niederschlag von Jodür, welcher nach LAMY, WERTHER, HEBBERLING (nicht nach CROOKES) im Ueberschuß des Jodkaliums unlöslich ist. — Chlorplatinwasserstoff fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen einen blaßgelben Niederschlag von Thalliumplatinchlorid. CROOKES. — In einer neutralen Lösung, welche im Ccm. 0,0000105 Grm. schwefels. Thalliumoxydul enthält, giebt Jodkalium noch sichtbare Fällung, Schwefelwasserstoff keine, die blaßgelbe, welche Platinchlorid erzeugt, ist wenig sichtbar. HEBBERLING. — Ferro- und Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung. LAMY. — Cyankalium fällt aus concentrirten Lösungen (weißes krystallisches, LAMY) Thalliumcyanür, im Ueberschuß löslich. CROOKES. — Neutrales chroms. Kali fällt gelbes chroms. Thalliumoxydul, zweifach-chroms. Kali rothes zweifach-chroms. Thalliumoxydul. CROOKES. Beide sind im Wasser ziemlich löslich. HEBBERLING. — Phosphors. Natron bringt in sauren oder neutralen Thalliumoxydullösungen keinen Niederschlag hervor, aus alkalischen wird weißes, krystallisches phosphors. Thalliumoxydul gefällt. CROOKES. — Boraxlösung und wässriges schwefligs. Natron sind ohne fällende Wirkung. HEBBERLING. Vergl. Thallium und Bor. — Unterschwefligs. Natron fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen weißes krystallisches unterschwefligs. Thalliumoxydul, leicht in siedendem Wasser und im Ueberschuß von unterschwefligs. Natron in der Siedhitze löslich. WERTHER. — Schwefelcyankalium erzeugt einen weißen, in heißem Wasser

löslichen Niederschlag. WILLM. — Uebermangans. Kali entfärbt sich mit Thalliumoxydulsalzen unter Bildung eines braunen Niederschlags von Manganhyperoxyd und Thalliumoxyd. SCHÖNBEIN. Vergl. Thallium u. Mangan. — Alle Thalliumverbindungen färben die Weingeist- oder Gasflamme intensiv grün, aber rasch vorübergehend. Am besten bringt man ein Stückchen metallisches Thallium auf einem Platindraht in die Flamme. Die Flamme zeigt im Spectroskop eine einzige, sehr intensive grüne Linie, vollkommen zusammenfallend mit der Bariumlinie, welche BUNSEN u. KIRCHHOFF mit Ba δ bezeichnen. CROOKES. Wenn Natriumverbindungen und namentlich Chlornatrium zugegen sind, zeigen die Thalliumsalze weder die Flammenfärbung noch die grüne Spectrallinie. NICKLÈS (*Compt. rend.* 58, 132; *J. B.* 1864, 246). Nach CROOKES ist dies für die Spectrallinie nicht der Fall. Nach GASSIOT (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 536, *J. B.* 1863, 112) zeigt sie sich bei 80-facher Vergrößerung durch einen dunklen Streifen von der Baryumlinie getrennt. Auf KIRCHHOFF's Scala liegt sie bei 1442,6 und entspricht keiner Linie des Sonnenspectrums. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 389). Der zwischen zwei Thalliumdrähten überspringende Inductionsfunken giebt nach MILLER (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 12, 407; *J. B.* 1863, 112) ein ausgedehntes Spectrum, worin außer der grünen Thalliumlinie noch 5 andere metallische Linien (eine im Orange, 3 im Grün, eine im Blau) sichtbar sind. — Nach LAMY (*Compt. rend.* 57, 442; *J. B.* 1863, 255), PAULET (*das.* 494 u. 255) und GRANDEAU (*Institut* 1863, 333; *J. B.* 1863, 256) sind die Thalliumverbindungen sehr giftig. CROOKES betrachtet die giftige Wirkung als zweifelhaft. — Die Thalliumverbindungen sind diamagnetisch. LAMY.

B. *Thalliumsesquioxyd?* Bei der gegenseitigen Reduction von Thalliumoxydhydrat und Wasserstoffhyperoxyd und bei der Oxydation des Thalliums mit Wasserstoffhyperoxyd bleiben kleine Mengen eines höheren, in Wasser unlöslichen Oxyds von gelber Farbe, welches die Eigenschaft hat, Jodkaliumkleister zu bläuen. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 171).

C. *Thalliumoxyd. Thalliumhyperoxyd, Thalliumtrioxyd.* — a. *Wasserfreies.* 1. Thallium vereinigt sich mit Sauerstoff bei seinem Schmelzpuncte unter Feuererscheinung. Unter der Rothglühhitze bildet sich Oxyd, bei Rothglühhitze ein krystallisches Gemenge von Oxyd und Oxydul, bei lebhafter Rothglühhitze nur Oxydul. LAMY. — 2. Das Oxydhydrat läßt bei 300° (schon bei 100°, STRECKER, BIRNBAUM) schwarzes Oxyd. LAMY. — 3. Durch Zersetzen von Thalliumchlorid-Ammoniak mit Wasser. $2(3NH^3,TlCl^3) + 3H^2O = 6NH^4Cl + Tl^2O^3$. WILLM. — 4. Leitet man den von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugten Strom durch angesäuertes Wasser, so bildet sich auf einem +Pol von Thallium schwarzes Oxyd. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 146, 263, 375; *J. B.* 1868, 193). — Verliert bei lebhafter Rothglühhitze Sauerstoff, giebt Dämpfe von Oxyden und läßt Oxydul. — Wird viel schwieriger von concentrirter Schwefelsäure angegriffen als b; in der Kälte findet keine Wirkung statt, in der Hitze bildet sich schwefels. Thalliumoxydul und $^2/_3$ des Sauerstoffs entweichen. — Chlorwasserstoffsäure verwandelt das Oxyd in der Kälte ohne Gasentwicklung, aber mit bedeutender Wärmeentwicklung in Chlorid, doch findet theilweise Reduction statt. LAMY. — Wasserstoff reducirt bei Glühhitze das Oxyd zu Oxydul, gleichzeitig scheint ein sehr kleiner Theil zu Metall reducirt zu werden. WERTHER. — Wird durch Kohlenoxyd in der Glühhitze reducirt. FLEMMING. Ein Gemenge von Thalliumoxyd und Schwefel entzündet sich beim Reiben unter Explosion, ein solches von gleichen Theilen Thalliumoxyd und Goldschwefel bei schwachem Reiben ruhig. BÖTTGER. — Trocknes Schwefelwasserstoffgas auf trocknes Thalliumoxyd geleitet, entzündet sich augenblicklich unter schwacher Explosion. CARSTANJEN.

				Lamy. α	β.	Werther. γ.
2 Tl	408	89,47				
O	16	3,51	10,53	9,96	7,05	7,46
2 O	32	7,02				
Tl^2O^3	456	100,00				

α durch Erhitzen von Thallium in Sauerstoff; β durch Zersetzung des Oxyds mit Schwefelsäure und Messen des entweichenden Sauerstoffs; γ durch Zersetzung des Oxyds mit Wasserstoff und Wägen des gebildeten Wassers.

b. *Thalliumoxydhydrat.* — 1. Man fällt das Sesquichlorid mit einem Alkali: $2Tl^4Cl^6 + 6K.O.H = 6TlCl + Tl^2O^3,H^2O + 6KCl + 2H^2O$. 100 Th. Sesquichlorid geben 22,915 Oxydhydrat (Rechn. 23,03). Lamy. — In diesem Fall ist das Oxydhydrat schwer zu waschen. Willm. — 2. Man fällt die Lösung des Chlorids in der Hitze durch Kalilauge oder Ammoniak. Willm. — 3. Man leitet durch die mit Kalihydrat oder kohlens. fixen Alkalien versetzte Lösung eines Thalliumoxydulsalzes Chlor bis zur Sättigung. Bei dieser Darstellungsweise ist das Oxydhydrat oxydulfrei. Willm. Vgl. Thalliumsäure. — 4. Durch Versetzen einer Lösung von Thalliumchlorür in kohlens. Natron mit Chlornatron in der Hitze. Strecker. Das in der Kälte gebildete Oxydhydrat ist schwer zu waschen. — 5. Im absolut trocknen Ozon verändert das Thallium sich kaum merklich; in feuchtem bildet sich Oxydhydrat; ebenso beim Durchleiten von ozonisirter Luft durch eine wässrige Lösung des Oxydulhydrats; auch, obschon langsamer, bei Anwendung des kohlensauren Oxyduls. Schönbein (*J. pr. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 171). — 6. Durch wässrige Lösungen von Uebermangansäure und ihrer Salze werden das Metall, das Oxydul und alle Oxydulsalze zu Oxydhydrat oxydirt, unter gleichzeitiger Bildung von Manganhyperoxyd (von Manganoxydulsalz, Carstanjen; s. Thallium und Mangan). Dieselbe oxydirende Wirkung zeigen auch die unterchlorigs. Salze, obwohl etwas langsamer. Schönbein. — 7. Metallisches Thallium, nicht aber das Oxydulhydrat, überzieht sich in Wasserstoffhyperoxyd mit braunem Oxydhydrat, an welchem später, indem es sich mit dem Wasserstoffhyperoxyd wieder zu Oxydulhydrat und Wasser umsetzt, eine Sauerstoffentwicklung stattfindet. Schönbein. Nach Weltzien (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.* 1866, 107) bilden sich gleichzeitig Oxydul- und Oxydhydrat: $2Tl^2 + 4H^2O^2 = 2Tl.O.H + Tl^2O^2.O^2.H^2$. — 8. Thalliumamalgam, mit wenig Wasser übergossen und einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, setzt allmählich braune, glänzende Schuppen von Oxydhydrat ab. Schönbein. — 9. Bei Electrolyse von neutralen oder ammoniakalischen (oder mit Kali oder Natron übersättigten, Werther) Lösungen von schwefels. oder salpeters. Thalliumoxydul bildet sich an dem Platinblech des +Pols braunes pulveriges Oxydhydrat. Crookes. Böttger (*J. pr. Chem.* 90, 27; *J. B.* 1853, 253). Flemming (*Jenaer Zeitschr.* 4, 33; *J. B.* 1868, 251).

Braunes Pulver. Hält bei 100° getrocknet noch 1 At. Wasser, Lamy, Crookes; bei dieser Temperatur bleibt nur eine sehr geringe Menge Wasser (0,37 Proc.), Strecker; nach Birnbaum (*Ann. Pharm.* 138, 133; *J. B.* 1866, 239) ist das bei 100°, nach Werther das bei 115° getrocknete Oxyd wasserfrei. — Bei 100°, selbst bei 60° bis 70° wird das Oxydhydrat theilweise zu Oxydul reducirt, welches dann noch Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Werther. — Löst sich nicht in Wasser oder wässrigen Alkalien, zersetzt sich auch nicht mit diesen. Werther. — Mit einer concentrirten Salmiaklösung erhitzt,

löst es sich vollständig unter Ammoniakentwicklung. WILLM. — In Salzsäure löst sich das frischgefällte und ausgewaschene Hydrat leicht; ebenso in Schwefelsäure und anderen Säuren; das getrocknete entwickelt mit starker Salzsäure Chlor unter starker Wärmeentwicklung, LAMY; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es Sauerstoff und zwar verwandelt es sich beim längeren Erhitzen völlig in schwefels. Oxydul. LAMY. — Von schwefliger oder arseniger Säure wird es in schwefels. oder arsens. Oxydul verwandelt; Oxalsäure reducirt es nicht sogleich, aber beim fortgesetzten Erhitzen vollständig; auch Weinsäure reducirt es unter Kohlensäureentwicklung, in der Lösung finden sich weins. und ameisens. Oxydul. WILLM, STRECKER. Das Oxydhydrat wird von Wasserstoffhyperoxyd reducirt. SCHÖNBEIN. Nach WILLM findet dies nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure statt, nach WELTZIEN auch, obschon sehr langsam, mit reinen Substanzen.

			LAMY (1).	BIRNBAUM.
Tl^2O^3	456	96,20		95,6
H^2O	18	3,80	3,48	3,9
$Tl^2O^2.O^2.H^2$	474	100,00		99,5

Das von LAMY analysirte Oxydhydrat war bei 100°, das von BIRNBAUM neben Schwefelsäure getrocknet. Letzteres verlor bei 100° 3,9 Proc. Wasser.

Thalliumoxydsalze. — Bilden sich durch Lösung des Oxydhydrats in verdünnten Säuren. Alle Thalliumoxydullösungen gehen durch Kochen mit Salpetersalzsäure leicht und ganz vollständig in Oxydlösungen über. CARSTANJEN. Vgl. Thalliumchlorid. Salpetersäure allein bewirkt keine Oxydation, WILLM, rauchende Salpetersäure wirkt nach ihrem Gehalt an salpetriger Säure. CARSTANJEN. — Die Thalliumoxydsalze sind wenig beständig; doch sind die löslichen gewöhnlich krystallisirbar, aber die Krystalle werden von Wasser zersetzt. Die neutralen Salze halten auf 1 At. Thallium 3 At. Säure. WILLM, STRECKER. — Die sauren Lösungen werden von Wasser unter Abscheidung von Oxydhydrat vollständig zersetzt. WILLM. — Kali- oder Natronlauge, kohlens. Alkalien (Baryt- oder Kalkwasser, HEBBERLING) fällen aus gelösten Thalliumoxydsalzen braunes, gallertartiges, beim Erhitzen leicht sich abscheidendes Oxydhydrat. Weinsäure verhindert die Fällung nicht. WILLM. — Ammoniak verhält sich ebenso, aber die Fällung ist nach WILLM in der Kälte nicht ganz vollständig, und wird durch Gegenwart von Weinsäure verhindert. Die sauren Lösungen der Thalliumoxydsalze geben mit weins. Natron keinen Niederschlag; stumpft man aber die freie Säure mit Ammon ab, so entsteht ein flockiger oder käsiger Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak, noch ehe die Flüssigkeit alkalisch reagirt, wieder löst. Diese Lösung wird nicht von überschüssigem Ammoniak gefällt; beim Kochen scheidet sich aber braunes Oxydhydrat ab. STRECKER. — Das durch Ammoniak gefällte Oxydhydrat löst sich vollständig in Ammoniaksalzen. Setzt man zu einem durch Ammoniak gefällten Thalliumoxydsalz Salzsäure bis zur Lösung des Niederschlags, dann wieder Ammoniak und von Neuem Salzsäure, so fällt nun durch Ammoniak ein schneeweißes, schweres Krystallpulver von $6NH^3,Tl^2O^3$, welches durch viel Wasser völlig unter Abscheidung von Oxydhydrat zersetzt wird. CARSTANJEN. — Schwefelwasserstoff bewirkt eine Ausscheidung von Schwefel und Reduction zu Oxydulsalz. CARSTANJEN. Zuerst entsteht eine geringe mennigrothe Fällung, welche sich schwer absetzt und allmählich schwarz wird. Beim Kochen bleibt nur Schwefel gefällt. HEBBERLING. — Schwefelammonium erzeugt in der Lösung des Chlorids in der Kälte einen rothbraunen Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und leicht durchs Filter geht. Beim Kochen verwandelt er sich in schwarzes Schwefelthallium.

Einfach-Schwefelkalium fällt sogleich schwarzes Schwefelthallium. HEBBERLING. — Salzsäure und Chloralkalimetalle sind ohne fällende Wirkung, sofern das Salz völlig oxydulfrei ist, sonst erzeugen sie einen gelben Niederschlag von Sesquichlorid. WILLM. Bromkalium verhält sich ähnlich. Jodkalium giebt einen schwarzen Niederschlag von freiem Jod, mit Jodür gemischt, WILLM; anfangs verschwindet der Niederschlag wieder, bei weiterem Zusatz bildet sich ein grüner Niederschlag. HEBBERLING. Schwefelkohlenstoff zieht aus dem Niederschlage Jod aus und läßt Jodür. CARSTANJEN. Auch beim Kochen entwickelt sich das Jod und gelbes Jodür fällt aus. — Unterschwefligs. Natron reducirt das Sesquichlorid zu Chlorür, ohne daß sich dabei Schwefel ausscheidet oder schweflige Säure entwickelt, HEBBERLING, unter Schwefelabscheidung. CARSTANJEN. — Neutrales chroms. Kali giebt keinen Niederschlag, es erzeugt nach längerer Zeit in nicht zu verdünnten Lösungen einen dunkelgelbrothen Niederschlag. CARSTANJEN, WILLM. In einer Lösung von schwefels. Thalliumoxyd entsteht ein chromgelber Niederschlag, der schon beim Auswaschen unter Abscheidung von Oxydhydrat sich zersetzt, STRECKER; bei Ueberschuß des Fällungsmittels entsteht ein brauner, bei Ueberschuß des Thalliumsalzes ein hellgelber Niederschlag, der beim Kochen ebenfalls braun wird. HEBBERLING. Saures chroms. Kali giebt stets einen rothgelben, auch in der Siedhitze nicht veränderlichen Niederschlag, HEBBERLING; es verhält sich wie neutrales chroms. Kali. CARSTANJEN. — Boraxlösung fällt braunes Oxydhydrat. HEBBERLING. — Phosphors. Natron fällt einen weißen schleimigen Niederschlag, der beim Kochen sich etwas gelblich färbt (und sich dabei unter Abscheidung von Oxydhydrat zersetzt. HEBBERLING, CARSTANJEN), in Ammoniak leicht löslich; diese Lösung scheidet beim Kochen Oxydhydrat ab, HEBBERLING, STRECKER, dem durch heißes Wasser alle Phosphorsäure entzogen werden kann. HEBBERLING. — Phosphorsäure fällt weißes gallertartiges phosphors. Salz, WILLM; Oxalsäure weißes, schweres (krystallisches CARSTANJEN) oxals. Salz, WILLM; Arsensäure einen gelben, sehr gallertartigen Niederschlag. WILLM. — Salpeters. Silberoxyd fällt aus den Lösungen des Chlorid oder Sesquichlorids außer Chlorsilber einen rothbraunen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. HEBBERLING. — Cyankalium ist ohne fällende Wirkung. CARSTANJEN. — Ferrocyankalium giebt einen gelben (gelblichgrünen, HEBBERLING), in der Hitze grün werdenden Niederschlag, WILLM; einen zeisiggrünen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, STRECKER; der Niederschlag ist leicht löslich in Säuren, er wird von Ammoniak unter Abscheidung von Oxydhydrat zersetzt, HEBBERLING; er ist unlöslich in Ammoniak. CARSTANJEN. — Ferridcyankalium giebt einen gelben, STRECKER, einen grünlichgelben Niederschlag, WILLM, HEBBERLING, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, STRECKER, mit Kali (und Ammoniak, HEBBERLING) unter Abscheidung von Oxydhydrat sich zersetzend. WILLM, HEBBERLING. In verdünnten Lösungen giebt Ferridcyankalium keine Reaction. CARSTANJEN. — Nitroprussidnatrium giebt keine Reaction. CARSTANJEN. — Schwefelcyankalium giebt einen dunklen jodähnlichen Niederschlag; in sehr wenig sauren Lösungen einen gelben, in siedendem Wasser löslichen; die Flüssigkeit hält dann nur Oxydulsalz, WILLM; in stark sauren Lösungen entsteht stürmische Gasentwicklung von Blausäure und schwefliger Säure, schließlich derselbe gelbe Niederschlag. CARSTANJEN. — Platinchlorid ist ohne fällende Wirkung; nach

Zusatz von schwefliger Säure oder einem andern Reductionsmittel wird dagegen alles Thallium gefällt. HEBBERLING. — Durch Eisenvitriol wird das Thalliumchlorid beim Kochen langsam reducirt; Zinnchlorür fällt weißes Chlorür. CARSTANJEN. — S. auch Thalliumoxydulsalze.

D. *Thalliumsäure.* S. Thallium und Kalium.

Thallium und Wasserstoff.

Nach HERAPATH (*Pharm. J. Trans.* 4, 302; *J. B.* 1863, 687) scheint ein *Thalliumwasserstoff* zu existiren, dessen grüne Flammenfarbe im Dunkeln erkennbar ist. CROOKES bezweifelt die Existenz einer solchen Verbindung, sofern das Thallium durch Zink gefällt wird und auch beim Auflösen von Zinkthallium sich nicht mit Wasserstoff vereinigt. Dagegen wird nach Ihm rothglühendes Thallium durch einen Wasserstoffstrom mechanisch fortgerissen und ertheilt diesem die Eigenschaft, mit glänzender grüner Flamme zu brennen und an kalte Körper ein braunes Pulver oder einen Spiegel abzusetzen.

Thallium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Thalliumoxydul. — a. *Gesättigtes.* Das Oxydul und das Oxydulhydrat absorbiren begierig Kohlensäure aus der Luft. LAMY. Das befeuchtete Metall bedeckt sich an der Luft mit Nadeln von kohlens. Salz. CROOKES. — 1. Man sättigt die Lösung des Oxydulhydrats mit Kohlensäure, dampft zur Hälfte ein und läßt krystallisiren. LAMY. KUHLMANN d. J. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 341). — 2. Man übergießt das feinzertheilte Metall auf einem Papierfilter bei Zutritt der Luft mit Wasser und gießt die durchlaufende Flüssigkeit zurück, bis alles Thallium gelöst ist. BÖTTGER. Nach CARSTANJEN krystallisirt hierbei das kohlens. Salz in den Poren des Filters und stört die Operation. — 3. Man zersetzt die Lösung des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt. STREIT (*J. pr. Chem.* 100, 191). CARSTANJEN. — 4. Die kalt gesättigte Lösung von Thalliumoxydul in Thalliumalkoholat scheidet an der Luft diamantglänzende flächenreiche Krystalle aus, welche aus farblosen Lösungen, in welche Thalliumblätter eingetaucht sind, farblos und durchsichtig erhalten werden. LAMY. — Lange, prismatische, abgeplattete, schwach graugelbe (schneeweiße, BÖTTGER, glasglänzende, CARSTANJEN) Nadeln. LAMY. Aus wässrigem Weingeist scheiden sich farblose irisirende Blätter. LAMY. Aus der wässrigen Lösung der gelblichen Krystalle fällt Weingeist ein schneeweißes Krystallpulver, indem der Weingeist von einem, wahrscheinlich organischen, Farbstoff gelb gefärbt bleibt. Die wässrige Lösung läßt sich durch Thierkohle völlig entfärben. CARSTANJEN. Monoklinisch; von zweierlei Habitus, bald lang gestreckt nach der Orthodiagonale, bald nach der Hauptaxe. Die Krystalle erster Form zusammengesetzt aus 0P, —P∞, P∞, ∞P, —½P; außerdem P∞̀ und ∞P∞; spaltbar parallel 0P und P∞; Zwillinge haben —P∞ gemein, die Zwillingsaxe steht senkrecht darauf. — ∞P : ∞P = 71°26′ (an den Enden der Klinodiagonale); ∞P : ∞P∞ = *125°43′ 0P : —P∞ = 128°37′; 0P : ∞P∞ = 94°47′; —P∞ : ∞P∞ = 146°10′; 0P : P∞ = *122°16′; P∞ : ∞P∞ = *142°57′; —P∞ : P∞ (über 0P) = 70°53′; 0P : P∞̀ = 117°8′; P∞̀ : P∞̀ = 125°44′; 0P : —½P = 131°24′; 0P : ∞P = 92°47′; —½P : ∞P = 141°23′; ∞P : —P∞ = 119°5′; —½P : P∞̀ = 147°35′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 15′ ab. DESCLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 319). Aeltere Messungen von MILLER (*Phil. Mag.* [4] 31, 155) sind unvollständig und lassen sich mit denjenigen von DESCLOIZEAUX nicht wohl vereinigen. Spec. Gew. 7,164, LAMY. — 100 Th. Wasser lösen bei 18° 5,23, bei 62° 12,85, bei 100°8 22,4 Th.

des Salzes, LAMY, bei 15°,5 4,2 Th., bei 100° 27,2 Th., CROOKES. Spec. Gew. der kalt gesättigten Lösung 1,038. CROOKES. Unlöslich in absolutem Weingeist, LAMY, und Aether. CARSTANJEN. — Die Lösung hat einen schwach ätzenden und metallischen Geschmack und zeigt alkalische Reaction, welche auch durch Uebersättigen mit Kohlensäure nicht völlig aufgehoben wird. CROOKES. Nach ERDMANN (*J. pr. Chem.* 91, 317; *J. B.* 1864, 250) verschwindet die alkalische Reaction durch Uebersättigen mit Kohlensäure vollständig, tritt aber beim Erhitzen der Lösung unter Kohlensäureentwicklung wieder ein. — Schon etwas über 150° decrepitirt das Salz schwach und schmilzt dann zu einer in der Hitze rothbraunen, beim Erkalten hellgelb erstarrenden Masse, CARSTANJEN, zu einer grauen, LAMY, CROOKES, oder bräunlichen Masse, WERTHER, unter theilweiser Zersetzung, LAMY, WERTHER; in zugeschmolzener Glasröhre vorsichtig erhitzt, verliert es alle Kohlensäure, der Rückstand hält nur Oxydul. CARSTANJEN. Beim Schmelzen im offenen Tiegel bleibt ein schwarzer Rückstand von glänzenden Flittern neben einer gelben Masse, welche keine Kohlensäure, CARSTANJEN, aber zugleich Oxyd und Oxydul hält. WERTHER, CARSTANJEN. — Bei schwacher Glühhitze entwickelt es Gasblasen und weiße Dämpfe. LAMY.

			WERTHER.	CARSTANJEN.
Tl^2O	424	90,60		90,47
CO^2	44	9,40	9,68	
$Tl^2.O^2.CO$	458	100,00		

b. *Saures.* — Uebersättigt man die kalt gesättigte Lösung von a mit Kohlensäure und vermischt mit dem 4-fachen Maß Weingeist, so scheiden sich zuerst verfilzte Nadeln aus (von neutralem Salz?), das Filtrat setzt reichliche Mengen von feinen, wasserhellen, sehr zarten Nadeln ab, welche beim Trocknen stark zusammenfallen, so daß sie höchstens $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volums einnehmen. Sie lösen sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, welche Lösung beim Kochen unter Entwicklung von Kohlensäure trübe wird, und halten 80,81 Proc. Thallium, der Formel $Tl^2O,2CO^2$ (Rechn. 79,69) entsprechend. CARSTANJEN. [Wahrscheinlicher wäre die Formel $H^2O,2Tl^2O,3CO^2$ (Rechn. 81,76 Proc. Tl.) S. M. J.]. WERTHER gelang es nicht ein saures Salz in fester Form darzustellen; die heiß mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Oxydulhydrats schied sowohl beim Erkalten, wie auch beim Vermischen mit Weingeist oder beim Verdunsten im Exsiccator Nadeln oder Blätter des neutralen Salzes aus. Auch nach LAMY läßt die mit Kohlensäure gesättigte Lösung bei freiwilligem Verdunsten kein saures Salz.

Thallium und Bor.

Nach HERBERLING bringt Boraxlösung auch in concentrirten Lösungen von Thalliumoxydulsalzen keine Fällung hervor. Nach CROOKES erzeugt Borsäure mit kohlens. oder Borax mit schwefels. Thalliumoxydul einen weißen körnigen Niederschlag, in verdünnter kalter Schwefelsäure unlöslich, in siedendem Wasser löslich.

Thallium und Phosphor.

A. *Phosphorthallium.* — Thallium vereinigt sich mit Phosphor. LAMY. — Beide Körper vereinigen sich weder beim Zusammenschmelzen im verschlossenen Tiegel (beim Oeffnen des vollständig erkalteten Tiegels fängt der Phosphor zu brennen an), noch beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, noch beim Einwerfen von Phosphorstückchen in geschmolzenes Thallium, wobei die Masse unter Verbrennung des Phosphors explosionsartig herausgeschleudert wird. CARSTANJEN. — Geschmolzenes Thallium überzieht sich

im Phosphordampf nur mit einer sehr dünnen Schicht einer blasigen, schwärzlichen Masse. Flemming. — Auch durch Glühen von gesättigtem phosphors. Thalliumoxydul mit Kohle ließ sich kein Phosphorthallium darstellen. Beim Erhitzen desselben Salzes im Wasserstoffstrom schmolz es zunächst zur gelblichen Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler, zuletzt schwarz färbte. Aber auch hier ließ sich keine Bildung von Phosphorthallium nachweisen. Carstanjen. — Auf die Oxydulsalze wirkt Phosphor nicht ein; in der Lösung des Oxydulhydrats überzieht er sich mit einem schwarzen Ueberzug (von Thallium?); beim Erhitzen von Phosphor mit Oxydulhydratlösung in geschlossenen Röhren scheidet sich unter schwacher Phosphorwasserstoffentwicklung eine schwarze Masse ab, während sich weißliche Kryställchen bilden und phosphorige Säure in Lösung geht. Flemming. — Phosphorwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Thalliumoxydul geleitet, scheidet Phosphorthallium als schwarzes luftbeständiges Pulver aus. Crookes.

B. *Phosphorsaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* 1. Wird als krystallischer Niederschlag aus einer mit überschüssiger Phosphorsäure und darauf mit Ammoniak versetzten Lösung von salpeters. Thalliumoxydul gefällt. Crookes. — 2. Durch Vermischen der gesättigten Lösungen von $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron und schwefels. Thalliumoxydul. Die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaction an und nur etwa $^1/_3$ des Thalliums wird gefällt. Wahrscheinlich bildet sich daher gleichzeitig ein phosphorsaures Thalliumoxydul-Natron. Lamy. — 3. Durch Zusammenschmelzen von 1 At. metaphosphors. mit 1 At. kohlens. Thalliumoxydul und theilweises Erstarrenlassen der geschmolzenen Masse. Lamy. — 4. Durch Fällen der Lösungen von b und c mit einem Alkali, nicht aber mit einem kohlens. Alkali, noch selbst mit einem Gemenge von reinem und kohlens. Alkali. Lamy. — Nach (1), (2) und (4) weiß, seidenartig, krystallisch. Crookes. Lamy. Die nach (3) erhaltene Masse enthält oft Nadeln von 1 bis 2 Cm. Länge. Lamy. — Wasserfrei, giebt beim Kochen mit salpeters. Silberoxyd gelbes gesättigtes phosphors. Silberoxyd, ohne daß die Lösung ihre neutrale Reaction verliert. Crookes. Die Lösung reagirt alkalisch. Lamy. Das Salz ist daher $Tl^3.O^3.PO$. Crookes, Lamy. — Schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten orange, zuletzt weiß wird und krystallisch erstarrt. Crookes. Spec. Gew. des geschmolzenen Salzes 6,89 bei 10°. Lamy. 1 Th. löst sich in 201,2 Th. Wasser von 15°, in 149 Th. kochendem. Crookes. In Weingeist ist es völlig unlöslich, Lamy, in Ammoniaksalzen sehr leicht löslich. Carstanjen.

b. $^2/_3$-*Gesättigtes.* — *α. Wasserfreies.* Krystalle, welche sich gleichzeitig mit *β* bei Sättigung von Phosphorsäure mit kohlens. Thalliumoxydul bilden. Schwieriger schmelzbar und weit schwieriger löslich in Wasser als *β*; ziemlich leicht löslich in einer Lösung von *β*. Bei Rothglühhitze verliert es Wasser und läßt ein undurchsichtiges, nicht glasiges pyrophosphors. Salz. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich theilweise in c und a, ist daher vielleicht $H^2Tl.O^3.PO,Tl^3.O^3.PO$. Lamy.

	Bei 120°		Lamy.
2 Tl^2O	848	84,12	
P^2O^5	142	14,09	
H^2O	18	1,79	1,70
$HTl^2.O^3.PO$	1008	100,00	

β. Gewässertes. — Man sättigt eine kochende Lösung von Phosphorsäure mit kohlens. Thalliumoxydul. Die Lösung läßt sich zur Syrupsdicke eindampfen, bevor sie krystallisirt. Krystallform rhombisch. Makropinakoid $\infty P\bar{\infty}$, Makroprisma $\infty P\bar{1}^2/_7$, Prisma ∞P, Brachyprisma $\infty P\breve{1}^1/_2$ bilden eine Zone;

das Makrodoma P$\bar{\infty}$ schließt der Krystall oben und unten. — ∞P : ∞P = 94°4'; ∞P : ∞P$\bar{1}^{2}/_{7}$ = 172°57'; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = *137°2'; ∞P : ∞P$\bar{1}^{1}/_{2}$ = 152°39'; P$\bar{\infty}$: ∞P$\bar{\infty}$ = *130°1'; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (oben) = 98°58'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten in einem Falle bis zu 15' ab. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 117, 322; daselbst auch Angaben über das optische Verhalten). Ueber eine mögliche Isomorphie mit $^{1}/_{3}$-gesättigtem phosphors. Natron s. Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 277). — Verliert 1 At. Wasser bei 200°, bei dunkler Rothglühhitze geht 1 At. Constitutionswasser fort und ein durchsichtiges, glasiges pyrophosphors. Salz bleibt zurück. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, coagulirt Eiweiß nicht, fällt überschüssiges salpeters. Silberoxyd gelb, indem die Flüssigkeit sauer wird. Aus der sehr concentrirten Lösung fällt Salpetersäure krystallisches salpeters. Thalliumoxydul. Lamy.

	Bei 125°.		Lamy.
2 Tl^2O	848	82,65	
P^2O^5	142	13,84	
2 H^2O	36	3,51	3,55
$2HTl^2.O^3.PO,H^2O$	1026	100,00	

c. $^{1}/_{3}$-*Gesättigtes.* — Man setzt zu der Lösung von b, α oder β Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction, oder man übersättigt kohlens. Thalliumoxydul in der Siedhitze mit Phosphorsäure. — Schöne perlglänzende Blätter oder lange spröde Nadeln, welche erst wenn man die Krystalle in der Lösung wechselnden Temperaturen aussetzt, durchsichtig und meßbar werden. — Monoklinisch, ausgedehnt nach der Orthodiagonale. Das Hemiorthodoma —2P∞, das Orthopinakoid ∞P∞, das Hemiorthodoma 2P∞ bilden eine Zone, in welcher ∞P∞ vorherrscht; an den seitlichen Enden begrenzen P und —P, von denen letzteres etwas stärker ausgebildet ist, den Krystall. Bisweilen erscheinen noch die Basis und das Hemiorthodoma —4P∞. Die sehr häufigen Zwillinge haben die Basis gemein und die Drehungsaxe steht auf dieser senkrecht. Spaltbar parallel dem Orthopinakoide. — 0P : —2P∞ = 138°13'; 0P : —4P∞ = 119°53'; 0P : ∞P∞ = *91°44'; —4P∞ : ∞P∞ = 151°51'; 0P : 2P∞ (hinten) = 136°37'; 0P : —P = *123°34'; 0P : P = 122°50'; ∞P∞ : —P = *105°29'; ∞P∞ : P = 103°39'; —P : P = 150°52'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 16' ab. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 355). Daselbst auch Angaben über das optische Verhalten. — Ueber eine Isomorphie dieses Salzes mit $^{2}/_{3}$-gesättigtem phosphors. Ammoniak, dem man dann eine andere Stellung als die von Mitscherlich gewählte geben muß, s. Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 278). Spec. Gew. 4,723. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die Lösung reagirt schwach sauer. Schmilzt bei etwa 190°; bei 205° fängt es an, Wasser zu verlieren, bei 240° bleibt das halbgesättigte pyrophosphors. Salz als eine gummiartige, leicht lösliche Masse; bei Rothglühhitze das schwer lösliche metaphosphors. Salz.

	Neben Schwefelsäure im Vacuum oder bei 100°.		Lamy.
Tl^2O	424	70,43	
P^2O^5	142	23,59	
2 H^2O	36	5,98	5,94
$H^2Tl.O^3.PO$	602	100,00	

C. *Phosphorsaures Thalliumoxyd.* — a. *Basisches.* Die salzs. Lösung von b giebt bei unvollständiger Fällung mit Ammoniak einen grünen Niederschlag, welcher bei zu viel Ammoniak sich unter Bildung von Oxydhydrat bräunt. Willm.

			Willm.
2 Tl^2O^3	912	79,72	80,50
P^2O^5	142	12,41	12,20
5 H^2O	90	7,87	
$2Tl^2O^3,P^2O^5,5H^2O$	1144	100,00	

b. *Neutrales.* — Man versetzt die syrupdicke Lösung des salpeters. Thalliumoxyds mit Phosphorsäure und dann mit Wasser, wobei das Ganze zu einer weißen, in Wasser völlig unlöslichen Gallerte erstarrt. Diese löst sich in concentrirter Salpetersäure und in verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit Wasser wird sie gelb unter Bildung eines basischen Salzes. Kali zersetzt sie sogleich unter Bildung von Oxydhydrat. Willm. — Phosphors. Natron giebt mit schwefels. Thalliumoxyd einen weißen schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen in der Flüssigkeit gelblich färbt und sich in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit löst, die beim Kochen braunes Oxydhydrat abscheidet. Strecker.

			Willm.
Tl^2O^3	456	68,06	67,29
P^2O^5	142	21,19	20,90
4 H^2O	72	10,75	
$Tl.O^3.PO,2H^2O$	670	100,00	

D. *Pyrophosphors. Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — α. *Wasserfreies.* Durch Erhitzen des gewässerten $^2/_3$-gesättigten phosphors. Thalliumoxyduls erhält man eine glasartige, durchsichtige Masse, welche sich sehr leicht in Wasser löst. Die Lösung giebt selbst bei Syrupsdicke nur schwierig undeutliche Krystalle. Diese zersetzen sich theilweise mit Wasser, indem eine weiße Masse sich ausscheidet, die nicht gesättigtes pyrophosphors. Thalliumoxydul zu sein scheint, denn sie giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag und schmilzt nicht bei Rothglühhitze. Das Filtrat dieser weißen Masse giebt beim Eindampfen wieder Krystalle, welche sich wieder mit Wasser zersetzen. Die letzte Mutterlauge giebt einen gelblichen Niederschlag mit salpeters. Silberoxyd. — Das wasserfreie $^2/_3$-gesättigte phosphors. Thalliumoxydul läßt beim Erhitzen eine undurchsichtige Masse von krystallischer Structur, welche sich gleichfalls theilweise mit Wasser zersetzt, aber die entstehende Lösung giebt sehr leicht schöne spröde durchsichtige, fast diamantglänzende Prismen. Monoklinisch. Krystalle ausgedehnt nach der Hauptaxe. Orthopinakoid $\infty P\bar{\infty}$, Prisma ∞P und Klinopinakoid $\infty P\grave{\infty}$ bilden eine Zone, welche oben durch $-P$ eine Zuschärfung erfährt. Zusammengesetzte Krystalle enthalten noch die stark ausgedehnte Basis und zwischen dieser und dem Prisma die Pyramiden $-{}^1/_2P$, $-P$, $^1/_2P$, P. Spaltbar parallel dem Prisma. — $\infty P : \infty P$ (an der Klinodiagonale) = *74°58′; $\infty P : \infty P\bar{\infty}$ = 127°29′; $\infty P : \infty P\grave{\infty}$ = 142°31′; $0P : \infty P\bar{\infty}$ = 114°0′; $0P : -{}^1/_2P$ = 148°22′; $0P : -P$ = 133°38′; $0P : \infty P$ = 104°20′; $0P : {}^1/_2P$ = 138°3½′; $0P : P$ = 113°39′; $^1/_2P : \infty P$ = 117°36½′; $P : \infty P$ = 142°1′; $-P : \infty P\bar{\infty}$ = 131°19′; $\infty P\bar{\infty} : P$ = 108°29′; $\infty P\grave{\infty} : -{}^1/_2P$ = 115°26′; $-{}^1/_2P : -{}^1/_2P$ (an der Klinodiagonale) = 129°8′; $\infty P\grave{\infty} : {}^1/_2P$ = 123°11′; $^1/_2P : {}^1/_2P$ (an der Klinodiagonale) = 113°38′; $\infty P\grave{\infty} : -P$ = 126°27′; $-P : -P$ (an der Klinodiagonale) = 107°6′; $\infty P\grave{\infty} : P$ = 138°37′; $P : P$ (an der Klinodiagonale) = 82°46′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 54′ ab. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 327. Daselbst auch Angaben über das optische Verhalten). Spec. Gew. 6,786. — Erweicht bei etwa 120° und schmilzt bei hoher Temperatur. Das erstarrte Glas bleibt trocken. Löst sich in etwa 2,5 Th. Wasser, unter geringer theilweiser Zersetzung und Abscheidung eines unlöslichen Salzes. — Giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral. — Hält, bei 100° getrocknet, noch ein wenig (0,21 Proc.) Wasser. Lamy.

β. Gewässertes. $Tl^4.O^4.P^2O^3,2H^2O$. — Durch freiwillige Verdunstung der Mutterlauge von *α*. Monoklinische Krystalle, von tafelartigem Habitus durch Vorwalten des basischen Pinakoids. Daneben erscheinen in allen Krystallen das Prisma ∞P und die Hemipyramide P; außerdem in einigen das Orthopinakoid und das Klinodoma ½P$\grave{\infty}$, in anderen das Orthoprisma ∞P2. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *55°22′; ∞P : ∞P∞ = 117°41′; ∞P2 : ∞P2 (an den Enden der Klinodiagonale) = 92°46′; 0P : ∞P∞ = 114°57′; 0P : ∞P2 = 107°47′; 0P : ½P$\grave{\infty}$ = 138°56′; 0P : ∞P = *101°18′; 0P : P = *107°40′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 61°16′; ½P$\grave{\infty}$: ∞P = 136°50′; ½P$\grave{\infty}$: P = 142°34′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten zum Theil über einen halben Grad ab. DESCLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 329). Daselbst auch Angaben über das optische Verhalten. — Löslicher als *α*, trübt kaum das Wasser, indem es sich löst. Verliert unter der Rothglühhitze 2 At. Wasser. Das erstarrte Glas ist völlig durchsichtig und wird allmählich feucht. LAMY.

b. *Halbgesättigtes.* $H^2Tl^2.O^4.P^2O^3$. — Durch Erhitzen des ⅓-gesättigten orthophosphors. Thalliumoxyduls auf etwa 240°. Sehr leicht löslich, krystallisirt aus der sauren Lösung in kurzen Prismen. Schmilzt bei etwa 270°. Verliert bei Rothglühhitze 2,85 Proc. Wasser (H^2O = 3,08 Proc.). LAMY.

E. *Metaphosphorsaures Thalliumoxydul.* $Tl.O.PO^2$. — Existirt in zwei Modificationen. Die erste bleibt beim Glühen des ⅓-gesättigten orthophosphors. Salzes als glasige, opalisirende, sehr schwer lösliche Masse, deren Lösung Eiweiß nicht direct, sondern erst bei Zusatz von einigen Tropfen Orthophosphorsäure coagulirt. — Die zweite erhält man durch Glühen von orthophosphors. Ammonium-Thalliumoxydul als äußerst leicht lösliches Glas, dessen stark sauer reagirende Lösung Eiweiß direct coagulirt und zur Syrupsdicke eingedampft werden kann, ohne zu krystallisiren. Auch beim Schmelzen der unlöslichen Modification mit einigen Tropfen gewöhnlicher Phosphorsäure entsteht dasselbe Salz. LAMY.

Thallium und Schwefel.

A. *Thalliumsulfür.* — 1. Man fällt eine alkalische oder essigsaure Thalliumoxydulsalzlösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. CROOKES. LAMY. — Krystallisch wird es erhalten: 2. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, nicht zu verdünnte Lösung des nur mit einer Spur Schwefelsäure angesäuerten schwefels. Thalliumoxyduls. HEBBERLING. — 3. Beim Schmelzen des nach (1) dargestellten und getrockneten Niederschlags. LAMY. — 4. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Thallium mit 1 At. Schwefel. CARSTANJEN. — 5. Bei längerem Kochen einer alkalischen Thalliumoxydulsalzlösung mit unterschwefligs. Natron. CARSTANJEN. — 6. Durch Reduction von schwefels. Thalliumoxydul mit Cyankalium. CROOKES. — Nach (1) tief brauner, CROOKES, schwarzer, LAMY, beim Kochen sich leicht zusammenballender Niederschlag, unlöslich in Wasser und in Schwefelammonium, CROOKES, LAMY, auch in Ammoniak, Cyankalium, CROOKES, in ätzenden und kohlens. Alkalien; schwierig löslich in wässriger Oxalsäure, CROOKES, in Essigsäure, CROOKES, HEBBERLING, leicht in Salpetersäure, CROOKES, und Schwefelsäure, WILLM, schwieriger in Chlorwasserstoffsäure, CROOKES. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu schwefels. Salz, LAMY;

feucht im Wasserbade erwärmt, verglimmt es zuweilen, HEBBERLING; beim Erhitzen ohne Zutritt der Luft schmilzt es und verflüchtigt sich, CROOKES, schmilzt schwierig und erstarrt zu einer krystallischen, LAMY, schwarzen, glänzenden, spröden Masse von blättrigem Gefüge, welche sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert, CARSTANJEN, von etwa 8 spec. Gew. LAMY. — Das nach (2) dargestellte Sulfür bildet kleine, stark glänzende, schwarzblaue Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als Tetraeder und dessen Zwillingsformen zeigen, und sich schwieriger als das amorphe oxydiren. HEBBERLING. — Das nach (4) erhaltene Sulfür gleicht ganz dem geschmolzenen Schwefelammoniumniederschlage. CARSTANJEN. — Nach (5) schwarzes, krystallisches Pulver. CARSTANJEN. — Alles Schwefelthallium zersetzt sich beim Glühen im Wasserstoffstrom. CARSTANJEN.

			HEBBERLING (2).	CARSTANJEN (4).
2 Tl	408	92,77	92,62	
S	32	7,23	7,30	7,29
Tl^2S	440	100,00	99,92	

Ueber Verbindungen von A und C s. Thallium und Thallium.

B. *Thalliumsulfid.* — Der nach BÖTTGER durch Kochen des wässrigen Auszugs des Flugstaubs mit unterschwefligs. Natron erhaltene mennigrothe Niederschlag, welchen Er für ein höheres Schwefelthallium nahm, ist nach GUNNING Schwefelarsenthallium, s. Thallium und Arsen. — Die bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Weinsäure erhaltene ammoniakalische Lösung des Thalliumoxyds giebt mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium einen braunen Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit zu einer metallglänzenden Kugel zusammenschmilzt. Diese ist nach dem Erkalten hart, schmilzt leicht beim Erhitzen und giebt Schwefel ab. Beim Kochen mit verdünnten Säuren löst sich der Niederschlag unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. STRECKER. — Man schmilzt Thallium mit reichlich überschüssigem Schwefel zusammen und verdampft den Ueberschuß bei Luftabschluß. — Vollständig amorph, bei gewöhnlicher Sommertemperatur weich und wie Pech zu Fäden ziehbar, vollkommen schwarz, unter 12° hart, spröde, von glasglänzendem Bruch. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur wenig ein, in der Wärme löst das Sulfid sich allmählich ohne Schwefelabscheidung. Durch Schwefelkohlenstoff läßt sich kein Schwefel ausziehen. Zersetzt sich beim Glühen im Wasserstoffstrome. CARSTANJEN.

			CARSTANJEN.
2 Tl	408	80,95	
3 S	96	19,05	19,53
Tl^2S^3	504	100,00	

C. *Unterschwefligsaures Thalliumoxydul.* — Fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen bei Zusatz von unterschwefligs. Natron als weißer krystallischer Niederschlag, in siedendem Wasser leicht löslich und beim Erkalten sich wieder abscheidend. CROOKES. HEBBERLING.

D. *Unterschwefelsaures Thalliumoxydul.* $Tl^2.O^2.S^2O^4$. — Sehr leicht in Wasser löslich; krystallisirt aus solcher Lösung bei schnellem Verdampfen in zusammengewachsenen, tafelförmigen Krystallen, bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure theilweis in einzelnen, glasglänzenden Individuen. Vielleicht mit dem Kalisalze isomorph, nur ist das Thalliumsalz hemimorph und hemiedrisch. Bei schwachem Glühen verliert es 11,7 Proc. an Gewicht (Rechn. 11,27 Proc. SO^2). WERTHER.

E. *Schwefelsaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — 1. Durch

Abdampfen einer salzs. oder salpeters. Lösung des Thalliums mit Schwefelsäure. Crookes. — 2. Durch Lösung von Thallium in heißer Schwefelsäure. Lamy. — Schöne Prismen, Lamy, wahrscheinlich mit dem schwefels. Kali (und mit schwefels. Ammoniak, Descloizeaux) isomorph. Pasteur (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 408). — Rhombisch. ∞P mit den beiden Pinakoiden $\infty P\bar{\infty}$ und $\infty P\breve{\infty}$ bilden eine Zone, in welcher das Brachypinakoid vorherrscht; zwischen diesem und der Basis die Brachydomen $P\breve{\infty}$ und $2P\breve{\infty}$; zwischen der Basis und dem Makropinakoid das Makrodoma $\frac{1}{2}P\bar{\infty}$; außerdem das Oktaeder P. Dadurch, daß $\frac{1}{2}P\bar{\infty}$ paarweise ungleich ausgedehnt ist, erhalten die Krystalle monoklinischen Habitus. — $\infty P : \infty P = 122^0 10'$; $\infty P : \infty P\breve{\infty} = {}^*118^0 55'$; $0P : \frac{1}{2}P\bar{\infty} = 146^0 21'$; $\frac{1}{2}P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 123^0 39'$; $0P : P\breve{\infty} = {}^*143^0 40'$; $0P : 2P\breve{\infty} = 124^0 13'$; $P\breve{\infty} : 2P\breve{\infty} = 160^0 33'$; $0P : P = 123^0 19'$; $P : P$ (Mittelkante) $= 113^0 22'$; $\infty P\bar{\infty} : P = 137^0 0'$; $P : P\breve{\infty} = 133^0 0'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten im Ganzen nicht über 10′ ab. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 313). Aeltere Beobachtungen von v. Lang (*Ann. Pharm.* 128, 76) und Werther stimmen sehr gut überein; nur hat Lang die Krystalle in anderer Stellung genommen. Ueber die optischen Eigenschaften s. Descloizeaux (*a. a. O.*). — Spec. Gew. 6,603, des geschmolzenen und erstarrten Salzes 6,77. Lamy. — 1 Th. löst sich bei 15^0 in 21,1 Th. Wasser, Crookes, bei 18^0 in 20,8, bei 62^0 in 8,7, Lamy, bei 100^0 in 5,4, Crookes, bei $101^0,2$ in 5,22 Th. Wasser. Lamy. — Die Lösung reagirt neutral. — Decrepitirt beim Erhitzen nach Lamy, nicht nach Carstanjen; schmilzt bei Rothglühhitze anscheinend ohne Zersetzung und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase, Lamy; läßt sich im verschlossenen Gefäße längere Zeit bei heller Rothgluth ohne Gewichtsabnahme erhalten, Crookes; über dem Gebläse oder bei Luftzutritt zersetzt es sich allmählich unter Bildung von schwefliger Säure und Thallium*oxyd*, Carstanjen; 0,321 Gm. schwefels. Thalliumoxydul verflüchtigten sich völlig bei 20 Min. langem Erhitzen im offenen Platintiegel über dem Gasgebläse. Boussingault (*Compt. rend.* 64, 1159; *J. B.* 1867, 152). — Mit Cyankalium geschmolzen, giebt es metallähnliches Schwefelthallium, Crookes; im Wasserstoffstrome erhitzt, schmilzt es zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich bald schwärzt, und läßt endlich einen Rückstand von Thallium, Schwefelthallium und unverändertem schwefels. Salz. Carstanjen.

			Lamy.	Werther.	Hebberling.
Tl^2O	424	84,12		84,03	83,90
SO^3	80	15,88	15,83	15,88	15,85
$Tl^2.O^2.SO^2$	504	100,00		99,91	99,75

b. *Halbgesättigtes.* — Beim Erhitzen von schwefels. Thalliumoxyd auf 400^0 entweichen aus der geschmolzenen Masse Sauerstoff und Schwefelsäure. Es bleibt weißes saures schwefels. Oxydul, welches bei Rothglühhitze wasserfreie Schwefelsäure verliert, während das weit weniger schmelzbare neutrale Oxydulsalz zurückbleibt. Lamy. — Beim Eindampfen von neutralem Salz mit etwas Vitriolöl oder beim Zersetzen des Chlorürs mit überschüssiger Schwefelsäure bildet sich ein saures Salz. Crookes. — Nach Werther existirt kein saures schwefels. Thalliumoxydul, obwohl die Krystallgestalten, unter denen sich das neutrale Salz aus neutralen und stark sauren Lösungen ausscheidet, sehr verschieden sind. — Man erhält das halbgesättigte Salz aus sehr sauren Mutterlaugen nach Monaten, Oettinger (*On the combinations of Thallium*, Berlin 1864, 26), oder Tagen in ganz kurzen, dicken Säulen, oder durch Versetzen einer Lösung von Thallium in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure mit wenig Wasser als ein weißes, scheinbar amorphes Pulver. — Schmilzt anfangs ruhig, dann entwickeln sich plötzlich Dämpfe von Schwefelsäure, und neutrales Salz bleibt zurück. Carstanjen.

				OETTINGER.
H^2O	18	2,53		
Tl^2O	424	59,72		
2 SO^3	160	22,54		22,64
6 H^2O	108	15,21		13,99
$HTl.O^2.SO^2,3H^2O$	710	100,00		

F. *Schwefelsaures Thalliumoxyd.* — Das Oxydhydrat löst sich unter Wärmeentwicklung in conc. Schwefelsäure und bildet ein hygroskopisches, in Wasser lösliches Salz, welches durch mehr Wasser zersetzt wird. LAMY. — a. $H^2.O^2.Tl^2.O^4.2SO^2$, $2H^2O$. — Löst man das Oxydhydrat in mäßig concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen, indem man bei einer gewissen Concentration mit dieser erhält, so entstehen beim Abkühlen zuerst feine Nadeln von b, dann nach einigen Tagen große Krystalle von schwefels. Thalliumoxyduloxyd; gleichzeitig mit diesen scheidet sich das amorphe Salz a aus. — b. $H^2.O^2.Tl^2.O^4.2SO^2,4H^2O$ (gef. 23,44 Proc. SO^3; Rechn. 22,80). — c. Beim Kochen von schwefels. Thalliumoxydul mit Barium- oder Bleihyperoxyd und Eindampfen der filtrirten Lösung erhält man ein krystallisches Salz, welches auf 1 At. Tl^2O^3 3 At. SO^3 hält. WILLM. — d. Beim Abdampfen einer Lösung des Thalliumoxydhydrats in warmer verdünnter Schwefelsäure scheiden sich Krystallkörner, CROOKES, dünne farblose Blättchen ab, durch starkes Pressen von der Mutterlauge zu reinigen. STRECKER. — Von Wasser werden sie schon in der Kälte unter Bildung von braunem Oxydhydrat zersetzt. CROOKES. STRECKER. Bei 220° verlieren sie 15,5 Proc. (6 At. H^2O = 13,14), aber das gepreßte Salz hält mechanisch beigemengte Schwefelsäure und erleidet bei 220° eine geringe Zersetzung zu Oxydulsalz. STRECKER. — Das Salz schmilzt in höherer Temperatur. CROOKES. Das bei 220° getrocknete Salz läßt beim Erhitzen schwefels. Thalliumoxydul, während wasserfreie Schwefelsäure, Schwefelsäurehydrat und Sauerstoff entweichen. STRECKER. CROOKES.

Abgepreßt.			STRECKER.	Bei 220°.			STRECKER.
Tl^2O^3	456	55,47	53,6	Tl^2O^3	456	63,86	62,62
3 SO^3	240	29,20	29,9	3 SO^3	240	33,61	32,25
7 H^2O	126	15,33		H^2O	18	2,53	
$Tl^2.O^6.3SO^2,7H^2O$	822	100,00		$Tl^2.O^6.3SO^2,H^2O$	714	100,00	

G. *Schwefelsaures Thalliumoxyduloxyd.* — Bild. s. schwefels. Thalliumoxyd. Durchsichtige, prismatische, nach und nach verwitternde Krystalle. WILLM.

			WILLM.
2 Tl^2O	848	23,40	24,14
3 Tl^2O^3	1368	37,72	36,79
12 SO^3	960	26,47	25,06
25 H^2O	450	12,41	
$2Tl^2O,3Tl^2O^3,12SO^3,25H^2O$	3626	100,00	

Thallium und Selen.

A. *Selenthallium.* Tl^2Se. — 1. 1 At. Selen vereinigt sich beim Zusammenschmelzen mit 2 At. Thallium, LAMY, CROOKES, ohne Feuererscheinung. CARSTANJEN. — 2. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von kohlens. Thalliumoxydul. KUHLMANN d. J. (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 330; *J. B.* 1864, 255). — Nach (1) schwarzgrau, LAMY, schwarz, schlackig blasig, hart, spröde, ohne krystallische Textur, die frischen muschligen Bruchflächen von äußerst lebhaftem Metallglanz, dann mit schönen Anlauffarben; nach längerer Zeit wird es an der Luft mißfarbig grau. Von verdünnter

Schwefelsäure wird es in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme entweicht langsam Selenwasserstoff. Carstanjen. — Nach (2) graue, glänzende, beim Trocknen schwarz werdende Blätter, welche mit Schwefelsäure oder Salzsäure Selenwasserstoff entwickeln und mit Salpetersäure selenigs. Thalliumoxydul bilden. Kuhlmann. Schmilzt bei 340°, Kuhlmann, und zieht sich beim Erstarren stark zusammen. Carstanjen.

Ueber Verbindungen von Thalliumselenür und -Selenid s. Thallium und Thallium. — Eine bestimmt charakterisirte Verbindung Tl^2Se^3 konnte Carstanjen nicht erhalten.

B. *Selenigsaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* $Tl^2.O^2.SeO$. — Bei Oxydation von Selenthallium mit Salpetersäure, leichter beim Sättigen von seleniger Säure mit überschüssigem kohlens. Thalliumoxydul. — Feine glimmerartige Blättchen, in gelinder Hitze schmelzbar. — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. — b. *Halbgesättigtes.* $HTl.O^2.SeO$. — Noch leichter in Wasser löslich; krystallisirt am besten aus der mit Weingeist versetzten Lösung. Kuhlmann d. J.

C. *Selensaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — 1. Aus kohlens. Thalliumoxydul und Selensäure. Kuhlmann. — 2. Durch Lösung von Thallium in Selensäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Abscheidung von Selen, ohne daß sich selenige Säure bildet. Oettinger (*On the combinat. of Thallium*, Berlin 1864, 29). — Lange weiße prismatische Nadeln, mit dem schwefels. Salz und mit schwefels. Kali isomorph. Schwerlöslich in kaltem Wasser (weit leichter in heißem, Oettinger), unlöslich in Weingeist und Aether. Kuhlmann.

			Oettinger.
Tl^2O	424	76,90	
SeO^3	127,4	23,10	23,5
$Tl^2.O^2.SeO^2$	551,4	100,00	

b. *Halbgesättigtes.* $HTl.O^2.SeO^2,3H^2O$. — Aus einer mit überschüssiger Selensäure versetzten Lösung von (a) scheiden sich beim Stehen in der Kälte spärliche Krystalle des halbgesättigten Salzes, von anderer Form als (a), während das meiste gesättigte Salz unverändert auskrystallisirt. — Verliert bei 100° 13,04 Proc. Wasser ($3H^2O$ = 13,76 Proc.). Oettinger.

Thallium und Jod.

A. *Thalliumjodür.* — 1. Beim Erhitzen beider Körper. Crookes. — 2. Beim Fällen eines Thalliumoxydulsalzes mit Jodkalium. Crookes. — Fällt aus verdünnten Lösungen citronengelb, aus concentrirten heißen orangegelb nieder und wird nachher ebenfalls citronengelb. Aus einer heißen Lösung von essigs. Kali gefällt, bildet es bleibend orangegelbe wasserfreie mikroskopische Würfel und Würfeloktaeder. Werther. Bisweilen ist es sogleich grünlichgelb, wird aber in einigen Stunden citronengelb. Aus einer heißen Lösung in Kalilauge scheidet es sich in glänzenden, rothen, nach einiger Zeit gelb werdenden Blättchen ab. Willm. — 1 Th. löst sich nach Crookes in 4450 Th. Wasser bei 15°, in 842 bei 100°; nach Werther in 20000 bei 13°,5, in 14654 bei 19°,4, in 11954 bei 20°, in 10842 bis 9110 bei 23°,4, in 5407 bei 45°; nach Hebberling in 11676 bei 16 bis 17°, in 804 bei 100°; nach Lamy in 16000 bei 16°. — In Jodkaliumlösung ist es weit unlöslicher als in reinem Wasser

(1 Th. löst sich nach Lamy erst in 75000 Th. schwacher Jodkaliumlösung) nach allen Beobachtern außer Crookes. Auch in Essigsäure ist es schwieriger löslich als in Wasser. Carstanjen. 1 Th. löst sich nach Werther in 56336 Th. 85-proc. Weingeist bei 13°,4, nach Hebberling in 18934 Th. 98-proc. Weingeist bei 19°. — Spec. Gew. des geschmolzenen 7,056. Lamy. — Bei 190° wird es sehr schön scharlachroth, Hebberling, bei höherer Temperatur schmilzt es, Crookes, zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, Werther, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallischen Masse, deren rothe Farbe nach einigen Stunden in Gelb übergeht, Hebberling; zu einer schmutzig graugelben, noch mit dem Messer zu ritzenden Masse. Carstanjen. In noch höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung, Crookes, es sublimirt theilweise. Werther. — Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Alkalien zersetzen das Thalliumjodür nicht, verdünnte kochende Salpetersäure sogleich unter Abscheidung von Jod, concentrirte Salpetersäure schon in der Kälte. Hebberling. Chlor und Salpetersalzsäure lösen es, ohne daß Jod frei wird. Willm. Beim Kochen mit Zink und Kalilauge wird es vollständig zersetzt, eben so beim Kochen mit Ammoniak und salpeters. Silberoxyd. Giebt mit Cyankalium geschmolzen reines Thallium. Werther.

			Werther.	
Tl	204	61,63		
J	127	38,37	38,32	38,43
TlJ	331	100,00		

B. *Thalliumjodid.* TlJ^3. — Die Thalliumoxydsalze geben nach Werther mit Jodkalium ein Gemenge von Jodür und freiem Jod, nach Willm scheint sich zuerst ein sehr wenig beständiges Jodid zu bilden. — Thallium, mit Jod und Aether behandelt, liefert eine braune Lösung, woraus sich nach und nach braune Nadeln von Jodid abscheiden. Rhombisch, nach der Brachydiagonale ausgedehnt. ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$ und ein stumpferes nP$\breve{\infty}$ bilden eine Zone, an welcher das Prisma ∞P als Zuschärfung auftritt. ∞P : ∞P = 79°45′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 140°38′; ∞P : nP$\breve{\infty}$ = 61°; P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 160°35′. — Sehr leicht in Aether löslich. Hält freies Jod, da es Stärkepapier bläut. — Wird an der Luft und im Lichte gelb, indem es Jod verliert, aber behält die Krystallform. — Bei Rothglühhitze entsteht ein orangegelbes Sublimat (von Jodür?). Nicklès (*J. Pharm.* [4] 1, 25; *J. B.* 1864, 252).

C. *Jodsaures Thalliumoxydul.* $Tl.O.JO^2$. — Wird beim Vermischen von jods. Kali mit salpeters. Thalliumoxydul als weißer, selbst in warmem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag erhalten, welcher beim Erkalten seiner Lösung in feinen Nadeln auskrystallisirt. Oettinger. In Wasser unlöslich, in Salpetersäure schwer löslich. Rammelsberg. — Wird beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddampf (und Sauerstoff, Rammelsberg) zersetzt, während geschmolzenes Jodthallium und ein schwarzer Körper, muthmaßlich Oxyd, zurückbleiben. Oettinger. Der alkalische, das Glas angreifende Rückstand besteht aus Jodür und Oxydul. Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 361). Aus der wässrigen Lösung scheidet halbgesättigtes schwefligs. Natron Jodid ab. In wenig Ammoniak, sowie in kochender Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure löslich, aus diesen Lösungen scheidet halbgesättigtes schwefligs. Natron freies Jod ab. In Weingeist unlöslich. Oettinger (*On the combin. of Thallium*, Berlin 1864, 20).

			Oettinger.
Tl	204	53,83	52,7
JO^3	175	46,17	
$Tl.O.JO^2$	379	100,00	

Rammelsberg bestätigt diese Zusammensetzung.

D. *Jodsaures Thalliumoxyd.* $Tl^2.O^6.(JO^2)^6,3H^2O$. — Durch Erhitzen des Oxydhydrats mit Jodsäurelösung. Graubraun, krystallisch, gegen Wasser und Salpetersäure sich wie C verhaltend, durch Alkalien leicht zersetzbar. Rammelsberg.

Ueberjods. Thalliumoxydul scheint nicht existenzfähig zu sein. Aus gelöstem Thalliumoxydulhydrat und Ueberjodsäure oder aus einem gelösten Thalliumoxydulsalz und $Na^4.O^4.J^2O^5,3H^2O$ erhält man einen weißen, bald gelb werdenden, nach dem Trocknen rothgelben Niederschlag, welcher ein Gemenge von C und D ist. Rammelsberg. Vergl. auch *Pogg.* 134, 528.

E. *Ueberjodsaures Thalliumoxyd.* $3Tl^2O^3,J^2O^7,30H^2O$? — Synthetisch dargestellt. Hellbraun und unlöslich. Wird durch Alkalien zersetzt. Rammelsberg.

Thallium und Brom.

A. *Thalliumbromür.* TlBr. — 1. Brom vereinigt sich direct mit Thallium, Lamy, aber sehr wenig energisch, leichter bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist. Nicklès. — 2. Durch Fällen eines Thalliumoxydulsalzes mit Bromkalium bildet sich ein weißer Niederschlag, weniger käsig, deutlicher krystallisch und weit schwieriger löslich als das Chlorür. Willm. — Weiß, mit schwachem Stich ins Gelbliche. Schmilzt unter Rothglühhitze, Crookes, zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die erstarrt hellgelb und dem geschmolzenen Chlorür völlig ähnlich ist. Carstanjen.

Ueber Verbindungen des Bromürs und Bromids s. Thallium und Thallium.

B. *Thalliumbromid.* $TlBr^3$. — Mit Wasser zu einem Brei angerührtes Thalliumbromür erhitzt sich mit Brom und löst sich nach und nach zu einer Flüssigkeit, welche erst im Vacuum erstarrt, zu einer gelben, mit der Zeit sich bräunenden, krystallischen, zerfließlichen Masse. Diese hält noch ein wenig Bromür. — Gelbe verfilzte Nadeln. Sehr wenig beständig, doch in wässriger Lösung ziemlich haltbar. Auch in Weingeist leicht löslich. Willm.

C. *Bromsaures Thalliumoxydul.* — Bildung und Eigenschaften wie beim jods. Salze. In einem trocknen Rohr erhitzt, zersetzt es sich mit schwacher Detonation und läßt einen schwarzen Rückstand, wahrscheinlich von Oxyd. Bei 100° wird es röthlich, dann schwarz und unlöslich in Wasser. Oettinger.

	Neben	Schwefelsäure.	Oettinger.
Tl	204	61,45	61,38
BrO^3	128	38,55	
$Tl.O.BrO^2$	332	100,00	

Thallium und Chlor.

A. *Thalliumchlorür.* — Scheidet sich aus Thalliumoxydulsalzen auf Zusatz von Salzsäure als weißer (am Licht violett werdender, Hebberling), käsiger, sich bald absetzender Niederschlag. Lamy. Bei längerem Stehen wird er feinkörnig und dichter. Carstanjen. — Krystallisirt aus heißer Lösung, Lamy, in Würfeln, Hebberling, und aus der heiß gesättigten Lö-

sung in kohlens. Natron. CARSTANJEN. Schmilzt leicht zu einer durchsichtigen, biegsamen, LAMY, braunen, HEBBERLING, gelblichen, mit dem Messer, wenn auch schwer, zu schneidenden Masse, CARSTANJEN, welche beim jedesmaligem Schmelzen gelb, beim Erkalten weiß wird. CROOKES u. CHURCH. Spec. Gew. des geschmolzenen 7,02. LAMY. — Das geschmolzene Chlorür erstarrt krystallisch und braun, wird aber nach kurzer Zeit wieder weiß. HEBBERLING. — Löst sich in 504 Th. Wasser bei 0°, HEBBERLING, in 283,4 bei 15°, CROOKES, in 377 bei 16°, HEBBERLING, in 359 bei 16°,5, HEBBERLING, bei 100° in etwa 50°, LAMY, in 52,5 CROOKES, in 63, HEBBERLING. In salzsäurehaltigem Wasser ist es weit schwerer löslich, LAMY; die wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. HEBBERLING. In Weingeist unlöslich, in Ammon fast unlöslich. Heiße concentrirte Schwefelsäure bildet schwefels. Salz; Salpetersalzsäure Verbindungen von Chlorür und Chlorid, LAMY; wässriges Chlor erzeugt Chlorid, WERTHER; auch übermangans. Kali und Salzsäure bilden Chlorid. WILLM. — Aus der 90° warmen Lösung fällt Aluminium metallisches Thallium. COSSA. Vergl. Thalliumalaun.

			LAMY.	HEBBERLING.
Tl	204	85,17		
Cl	35,5	14,82	14,82	14,84
TlCl	239,5	100,00		

Ueber Doppelverbindungen von Chlorür und Chlorid s. Thallium und Thallium.

B. *Thalliumchlorid.* — a. Bei Einwirkung von Chlor auf schwach erhitztes Chlorür oder beim Behandeln desselben mit Salpetersalzsäure erhält man eine sehr zerfließliche, selbst im Vacuum nicht zu trocknende Masse, aus deren wässriger Lösung alles Thallium durch Kalihydrat als Oxydhydrat ausgeschieden wird. WILLM. — Beim Kochen mit Salpetersalzsäure erhält man kein Chlorid, sondern nur intermediäre Producte, WERTHER, nach WILLM wird durch fortgesetzte Behandlung alles Thallium in Chlorid überführt. — 1. Man löst das noch feuchte Oxydhydrat in kalter Salzsäure. — 2. Man behandelt Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser mit Chlor, bis die Lösung nicht mehr von Wasserstoffplatinchlorid getrübt wird, treibt das überschüssige Chlor durch Kohlensäure aus und verdunstet die Lösung im Vacuum. — Lange, farblose, dicke Säulen, welche bei 50 bis 60° ihr Wasser unter gleichzeitiger geringen Reduction verlieren. Bei 100° verlieren sie Chlor und halten jetzt ein Gemenge von Chlorür und intermediären Verbindungen. Sehr leicht löslich und zerfließlich. WERTHER. — b. Einmal erhielt WERTHER sehr lange zerfließliche Nadeln, deren Bildung im Vacuum der Bildung von (a) vorauszugehen scheint.

a.			WERTHER.	b.			WERTHER.
Tl	204	62,09	62,82	2 Tl	408	53,75	53,07
3 Cl	106,5	32,42	32,08	6 Cl	213	15,93	16,50
H^2O	18	5,48	4,45	15 H^2O	270	30,32	31,17
$TlCl^3,H^2O$	328,5	100,00	99,35	$2TlCl^3,15H^2O$	891	100,00	100,74

C. *Chlorsaures Thalliumoxydul.* — 1. Durch Auflösen des Metalls in wässriger Chlorsäure. — 2. Durch Vermischen der gesättigten Lösungen von chlors. Kali und salpeters. Thalliumoxydul. — Lange wasserfreie Nadeln. Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffsäuren des Chlors gelb. Aus dem syrupdicken Rückstand schießen farblose glänzende Krystalle von wasserhaltigem überchlors. Thalliumoxydul an, mit 71,47 Proc. TlO^3. [Chlors. Thalliumoxyd? (Rechn. für $(H.O)^2.Tl.O.ClO^2$ 70,92 Proc. TlO^3). Vergl. D. S. M. J.] Durch Wasser und Weingeist werden diese sogleich unter Ausscheidung von Oxydhydrat zersetzt: $2(Tl.O.ClO^3) + 2H^2O = Tl^2O^3,H^2O + 2(H.O.ClO^2)$.

Auch an feuchter Luft schwärzen die Krystalle sich sogleich unter Entwicklung von Chlorgeruch. Crookes.

D. *Ueberchlorsaures Thalliumoxydul.* $Tl.O.ClO^3$. — Durch Auflösen von Thallium in wässriger Ueberchlorsäure oder durch Doppelzersetzung von überchlors. Baryt und schwefels. Thalliumoxydul erhält man beim Eindampfen der Lösung und Erkalten wasserfreie, durchsichtige, glänzende, nicht zerfließliche Krystalle, mit dem überchlorsauren Kali und Ammoniumoxyd isomorph. Rhombisch, durch Vorherrschen von 0P tafelförmig; außerdem ∞P und P$\bar{\infty}$. — ∞P : ∞P = 102°50′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 102°6′. — Spec. Gew. bei 15°,5 = 4,844. Durch Erhitzen werden sie erst nahe dem Siedpuncte des Quecksilbers zersetzt, geschwärzt und zuletzt als Thalliumchlorür verflüchtigt. — 1 Th. des Salzes löst sich bei 15° in 10, bei 100° in 0,6 Th. Wasser. In Weingeist nur wenig löslich. Roscoe (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 504; *J. B.* 1866, 238).

Thallium und Fluor.

A. *Thalliumfluorür.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Das gewässerte Salz, im Fluorwasserstoffstrom sublimirt, giebt ein glänzend weißes, krystallisches Sublimat von der Zusammensetzung TlF, welches sich im Lichte schwärzt. Kuhlmann (*Compt. rend.* 58, 1037; *J. B.* 1864, 253). — 2. Durch Lösen von kohlens. Thalliumoxydul in wässriger Flußsäure, Abdampfen zur Trockne und freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man farblose, stark glasglänzende Oktaeder und Würfeloktaeder. 1 Th. löst sich in 1¹/₄ Th. Wasser von 15°, in weit weniger kochendem, schwer in Weingeist. Die Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich; nach dem Erkalten bleibt ein farbloser krystallischer Rückstand. Färbt sich im Sonnenlicht violett, bleibt an der Luft unverändert. Buchner (*Wien. Akad. Ber.* 52 [2], 644; *J. B.* 1865, 244).

			Buchner.
Tl	204	91,47	91,42
F	19	8,53	8,56
TlF	223	100,00	99,98

b. *Gewässertes.* $2TlF,H^2O$? — Fluorwasserstoffsäure greift das Thallium schwierig an. Beim Lösen von kohlens. Thalliumoxydul in Flußsäure erhält man ein gewässertes, weißes, im Licht sich nicht schwärzendes, nach Descloizeaux in schiefen rhombischen Prismen krystallisirendes Fluorür, dessen Lösung selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren sauer reagirt, und welches sich an der Luft langsam unter Fluorwasserstoffentwicklung zersetzt. Kuhlmann. Beim Erkalten von concentrirter, mit kohlens. Thalliumoxydul neutralisirter Flußsäure scheiden sich schöne weiße hexagonale Tafeln ab, welche zerfließlich sind, das Glas schnell angreifen, beim Erhitzen schmelzen und sich verflüchtigen. Bei 100° verlieren sie 5,3 Proc. Wasser mit Flußsäure (Rechn. 3,88 Proc. Wasser). Willm.

B. *Fluorwasserstoffthallium.* — Versetzt man Fluorthallium mit überschüssiger Flußsäure und läßt neben Schwefelsäure verdunsten, so erhält man luftbeständige, stark glänzende Würfeloktaeder. Unveränderlich bei 100°, zerfällt in höherer Temperatur in Fluorwasserstoff und Fluorthallium. Löst sich im gleichen Gewicht Wasser zu einer sauer reagirenden Lösung. Buchner.

			Buchner.
Tl	204	83,95	83,92
H	1	0,41	
F^2	38	15,64	
HF,TlF	243	100,00	

C. *Thalliumfluorid.* — Bei Einwirkung concentrirter Flußsäure auf frisch gefälltes Thalliumoxydhydrat erhält man eine dunkelolivengrüne, in Wasser und kalter Salzsäure unlösliche Verbindung. Ebenso durch Versetzen des salpeters. Thalliumoxyds mit Flußsäure. Wird beim Erhitzen zuerst braun, schmilzt dann zu einer orangefarbenen, beim Erkalten weiß werdenden Masse, die sich bei stärkerer Hitze, wahrscheinlich als Fluorür, verflüchtigt. Willm.

Thallium und Stickstoff.

Geschmolzenes Thallium vereinigt sich mit Stickstoff selbst bei Glasschmelzhitze nicht, Flemming, auch verändert es sich nicht beim Ueberleiten von Ammoniak. Oettinger. — Auch bildet sich kein Stickstoffthallium beim Erhitzen von Thalliumsesquichlorid im Ammoniakgase. Crookes u. Church.

A. *Salpetersaures Thalliumoxydul.* — Salpetersäure löst das Metall von allen Säuren am leichtesten. Carstanjen. Die Auflösung in überschüssiger starker Salpetersäure hält nach Crookes, neben salpeters. Thalliumoxydul, stets eine kleine Menge eines Oxydsalzes, aus welchem durch Ammoniak Oxydhydrat gefällt wird. Sehr verdünnte Salpetersäure entwickelt mit Thallium Wasserstoff. Carstanjen. Wird auch durch Lösen des kohlens. Salzes erhalten. — Mattweiße Prismen. Lamy. Rhombisch. Die Prismen ∞P, $\infty P\breve{2}$ und das Brachypinakoid $\infty P\breve{\infty}$ bilden eine Zone, in welcher letzteres Flächenpaar vorherrscht. Oben bilden das Makrodoma $P\bar{\infty}$ und die Pyramiden P, $2P\breve{2}$ mit dem Brachypinakoid $\infty P\breve{\infty}$ eine zweite Zone. Einfachere Krystalle zeigen nur ∞P, $\infty P\breve{\infty}$ und P, oder nur P, $\infty P\breve{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 125^\circ 52'$; $\infty P : \infty P\breve{\infty} = {}^*117^\circ 4'$; $\infty P\breve{2} : \infty P\breve{\infty} = 135^\circ 37'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = {}^*76^\circ 16'$ (oben); P : P (Mittelkante) = $110^\circ 6'$; $2P\breve{2} : \infty P\breve{2} = 151^\circ 14'$; $2P\breve{2} : 2P\breve{2}$ (Mittelkante) = $122^\circ 28'$; P : P (makrodiagonale Polkante) = $86^\circ 16'$; $2P\breve{2} : 2P\breve{2}$ (makrodiagonale Polkante) = $104^\circ 22'$; $\infty P\breve{\infty} : 2P\breve{2} = 128^\circ 48'$; $\infty P\breve{\infty}$: P = $111^\circ 54'$; $2P\breve{2} : 2P\breve{2}$ (brachydiagonale Polkante) = $102^\circ 24'$; P : P (brachydiagonale Polkante) = $136^\circ 12'$. Die von Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 318) beobachteten Winkel weichen von den nach Miller (*Phil. Mag.* [4] 31, 153) berechneten bis zu 9' ab. Ueber das optische Verhalten s. Miller und Descloizeaux. — Spec. Gew. 5,550. Lamy. Schmilzt bei etwa 205^0 unter Abscheidung des vorhandenen Oxyds, aber ohne Zersetzung, Crookes, zu einem durchsichtigen Glase von spec. Gew. 5,8. Lamy. In höherer Temperatur giebt es weiße, die Flamme grün färbende Dämpfe. Die nach längerem Glühen im Porzellantiegel bleibende Masse ist schwarz und hält salpetrigs. Thalliumoxydul neben Thalliumoxyd. Carstanjen. — 1 Th. des Salzes löst sich bei 15^0 in 9,4 Th. Wasser, Crookes, bei 18^0 in 10,3, bei 58^0 in 2,3, bei 107^0 in 0,17 Th. Wasser. Lamy. Neutral, in Weingeist unlöslich. Lamy.

			Carstanjen.
Tl	204	76,69	76,70
NO^3	62	23,31	
$Tl.O.NO^5$	266	100,00	

B. *Salpetersaures Thalliumoxyd.* — Das Oxydhydrat löst sich reichlich, Strecker, sehr langsam, Willm, in Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. Die Lösung kann mit ziemlich viel Wasser ohne Trübung verdünnt werden. Strecker. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich nach einigen Tagen oder in der Kälte farblose durchsichtige, bisweilen sehr große und wohl ausgebildete Krystalle ab. Willm. Strecker. Zerfließlich. Willm. Zersetzt sich mit Wasser und beim Erhitzen auf 100^0, Strecker, schon unter 100^0. Willm.

			Willm.	
Tl^2O^3	456	49,35	49,17	49,36
3 N^2O^5	324	35,06	35,58	
8 H^2O	144	15,59		
$Tl.O^3.3NO^5,8H^2O$	924	100,00		

			Strecker.
Tl^2O^3	456	51,35	50,18
3 N^2O^5	324	36,49	36,30
6 H^2O	108	12,16	
$Tl.O^3.3NO^5,6H^2O$	888	100,00	

C. *Phosphorsaures Ammonium-Thalliumoxydul.* — Man fällt die Lösung des ²/₃-gesättigten phosphors. Thalliumoxyduls mit Ammoniak, wo gesättigt-phosphors. Salz niederfällt, und dampft das Filtrat zur Syrupsdicke ein. Durchsichtige, wasserfreie Krystalle, welche bei 110° noch nicht matt werden. LAMY. Tetragonal. Das Prisma ∞P beherrscht die Form und erleidet durch P eine vierflächige Zuspitzung. P : P (Polkante) = 119°50′. DESCLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 330). Daselbst auch Angaben über das optische Verhalten. — Aehnliche Formen fand RAMMELSBERG (P : P = 120°30′).

			LAMY.					RAMMELSBERG.	
					11 H	12	1,02		
5 NH⁴	90	18,60			5 NH⁴	90	8,34	7,95	8,24
Tl	204	42,15	41,71	41,76	2 Tl	408	37,81	38,76	38,93
2 P	62	12,81	13,32	13,10	6 P	186	17,24	16,75	16,74
8 O	128	26,44			24 O	384	35,59		
	484	100,00				1079	100,00		

Nach LAMY ist das Salz $(NH^4)^3.O^3.PO,(NH^4)^2.Tl.O^3.PO$; nach RAMMELSBERG (*Deutsch. Ges. Ber.* 3, 279) ist es $HTl^2.O^3.PO,5[H^2(NH^4).O^3.PO]$ und zwar eine isomorphe Mischung von $H^2(NH^4).O^3.PO$ mit $HTl^2.O^3.PO$.

D. *Thalliumoxyd-Ammoniak.* $6NH^3,Tl^2O^3$. — Setzt man zu einem durch Ammoniak gefällten Thalliumoxydsalz Salzsäure bis zur Lösung des Niederschlags, dann wieder Ammoniak und von Neuem Salzsäure, so fällt nun durch Ammoniak ein schneeweißes, sandiges Krystallpulver nieder, welches durch viel Wasser vollständig unter Abscheidung von braunem Oxydhydrat zersetzt wird. Mit Weingeist läßt es sich waschen uud dann unzersetzt bei 100° trocknen. Die Lösung (worin?) giebt mit Schwefelammonium nur eine Trübung, die sich im Ueberschuß wieder zu lösen scheint. CARSTANJEN. Vergl. H.

E. *Dreifach-Jodthalliumammonium.* NH^4J,TlJ^3. — Rothe Tafeln, etwa von derselben Form wie G, b. Verliert in Berührung mit Wasser Jod. Bei 100° wird es zuerst schwarz, verliert dann 34,01 Proc. Jod (2 At. = 34,7 Proc.) und wird gelb, doch bleiben Spuren von dem schwarzen Pulver. Ueber die Darstellungsweise findet sich keine Angabe. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 1, 32).

F. *Thalliumbromid-Ammoniak. Bromamidure de Thallium.* — Durch Versetzen einer concentrirten weingeistigen Lösung des Bromids mit weingeistigem Ammoniak. Reichlicher weißer Niederschlag, mit Weingeist zu waschen, dann zu trocknen. Wird schnell gelblich, unter theilweiser Zersetzung, wahrscheinlich wegen Gegenwart von Wasser, welches es sogleich unter Bildung von schwarzem Oxyd zersetzt. Wird bei 100° klebrig, dunkel gelb und verliert 11 bis 12 Proc. Ammoniak und Brom, in höherer Temperatur entweichen Ammoniak und Bromammonium, dann Brom, es bleibt Thalliumbromür. WILLM.

			WILLM.
3 NH³	51	10,30	9,60
Tl	204	41,42	40,12
3 Br	240	48,48	48,29
3NH³,TlBr³	495	100,00	98,01

G. *Dreifach-Bromthalliumammonium. Bromothallate d'ammonium.* — Aus Thalliumbromür, Bromammonium und Brom, oder durch Lösen der Verbindung des Thalliumbromids mit Aether in Bromammonium erhielt NICKLÈS bald gelbe verwitternde Nadeln (a), welche bei 100° 12,33 Proc. Wasser verloren, bald tafelförmige Krystalle (b). Letzteres sind rhombische, bisweilen rectanguläre Tafeln mit oktaedrischen Abstumpfungen der Ecken, bisweilen scheinbar hexagonale Formen aus Pyramide und Basis zusammengesetzt. Der Winkel zwischen Pyramidenfläche und Basis = 125°. — Beide schmelzen in ihrem Krystall-

wasser. Schweflige Säure scheidet aus ihnen Thalliumbromür ab. — Die von Willm beim Sättigen einer Lösung des Bromids (aus Brom und in Weingeist suspendirtem Bromür) mit Ammon zufällig erhaltenen, langen, gelben, durchsichtigen, leicht verwitternden Nadeln sind wohl mit a identisch. Sie verloren im Vacuum sehr leicht alles Wasser, dann nicht mehr bei 100°.

	a.		Nicklès.				Willm.
NH^4	18	2,92	2,72	NH^4	18	2,84	2,28
Tl	204	33,25		Tl	204	32,28	
4 Br	320	52,11	51,96	4 Br	320	50,64	50,28
4 H^2O	72	11,72	12,33	5 H^2O	90	14,24	14,39
$NH^4Br,TlBr^3,4H^2O$	614	100,00		$NH^4Br,TlBr^3,5H^2O$	632	100,00	

	b.		Nicklès.
NH^4	18	3,11	3,06
Tl	204	35,29	33,60
4 Br	320	55,36	55,34
2 H^2O	36	6,22	5,90
$NH^4Br,TlBr^3,2H^2O$	578	100,00	97,90

H. *Thalliumchlorid-Ammoniak.* *Chloramidure de Thallium.* — 1. Am besten versetzt man eine weingeistige Lösung des Chlorids mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist. — 2. Man versetzt eine kalte concentrirte Lösung des Chlorids mit Ammoniak (vergl. D). — 3. Man kocht Thalliumoxydhydrat mit concentrirtem wässrigen Salmiak, bis unter Ammoniakentwicklung Lösung erfolgt ist, und versetzt die farblose Lösung mit Ammoniak, wo reichlicher, weißer Niederschlag entsteht. — 4. Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf trocknes Chlorid; hierbei findet Entwicklung von Wärme statt. — Weißer, ziemlich schwerer, krystallischer Niederschlag, mit Ammoniakwasser, dann mit schwach ammoniakalischem Weingeist, zuletzt mit absolutem reinem Weingeist zu waschen und im Vacuum zu trocknen. Zersetzt sich mit Wasser sogleich unter Abscheidung von violettschwarzem Oxyd: $2(3NH^3,TlCl^3) + 3H^2O = Tl^2O^3 + 6NH^4Cl$. Löst sich in Salzsäure unter Bildung von I. In der Hitze giebt die Verbindung Ammoniak und ein Sublimat von Salmiak und läßt Chlorür. Willm.

			Willm.
3 NH^3	51	14,0	13,61
Tl	204	65,5	56,90
3 Cl	106,5	29,5	29,57
$3NH^3,TlCl^3$	361,5	100,0	100,08

I. *Dreifach-Chlorthalliumammonium.* *Chlorothallate d'ammonium.* — a. *Wasserfreies.* Die Lösung der vorhergehenden Verbindung in Salzsäure giebt beim Abdampfen wohlausgebildete reguläre leichtlösliche Krystalle. — Das Thalliumchlorid scheint nach allen Verhältnissen mit überschüssigem Salmiak zusammenkrystallisiren zu können. Ueber Abänderungen, welche die Krystallform des Salmiaks hierbei erleidet s. *Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 35. — Aus der kalten concentrirten Lösung fällt Ammoniak einen weißen Niederschlag von G. Willm.

			Willm.
3 NH^4	54	11,47	
Tl	204	43,33	42,26
6 Cl	213	45,22	44,01
$3NH^4Cl,TlCl^3$	471	100,00	

Die Verbindung hielt wahrscheinlich etwas Wasser.

b. *Gewässertes.* — Die Verbindung des Thalliumchlorids mit Aether giebt mit Salmiak nach einiger Zeit farblose, völlig durchsichtige Tafeln. Rhombisch.

Das Prisma ∞P und das Makropinakoid ∞P$\bar{\infty}$ bilden eine kurze, sechsseitige Säule, welche durch 0P begränzt ist. Untergeordnet erscheinen das Oktaeder P und ein Makrodoma nP$\bar{\infty}$. — 0P : nP$\bar{\infty}$ = 130°; 0P : P = 141°; ∞P$\bar{\infty}$: nP$\bar{\infty}$ = 139°; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 135°; ∞P : P = 128°10'. Wird am Sonnenlichte gelb und stellenweise roth von gebildetem Oxydhydrat. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Mit Alkalien, kohlens. Alkalien und selbst mit gelöstem kohlens. Kalk (im Brunnenwasser) scheidet sich Oxydhydrat ab. Verliert bei 100° alles Wasser. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 1, 28; *J. B.* 1865, 251). — Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung erhielt RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 362) beim Verdunsten einer mit Salmiak versetzten Lösung des Oxydhydrats in Salzsäure in ausgezeichneten Krystallen, welche wie Combinationen von O, ∞O∞, O∞ aussehen, aber quadratisch sind. P = 116°12' (Polkante); = 96°44' (Mittelkante).

			NICKLÈS.
3 NH^4	54	10,65	8,52
Tl	204	40,24	
6 Cl	213	42,01	42,11
2 H^2O	36	7,10	6,00
$3NH^4Cl,TlCl^3,2H^2O$	507	100,00	

Thallium und Kalium.

A. Beide Metalle vereinigen sich unter schwacher Feuererscheinung. Unter Steinöl läuft die Legirung rasch an und färbt dasselbe dunkelbraun. Sonst wie Thallium-Natrium. CARSTANJEN.

B. *Thalliumsaures Kali.* — Wird Thalliumoxydhydrat (aus Sesquichlorid durch Ammoniak gefällt) in starker Kalilauge vertheilt und durch die Mischung ein rascher Chlorstrom geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv violettroth, in Folge gebildeten thalliums. Kalis. Die Lösung kann unzersetzt eingedampft, verdünnt und durch Papier filtrirt werden, wird aber durch Säuren unter starker Sauerstoffentwicklung zu Thalliumoxydulsalz, von Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür reducirt. CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 101, 55; *J. B.* 1867, 282).

C. *Dreifach-Schwefelthalliumkalium.* — Man schmilzt 1 Th. schwefels. Thalliumoxydul (oder Thalliumchlorür) mit 6 Th. trocknem kohlens. Kali und 6 Schwefel etwa 10 Min. über der Gebläselampe und behandelt die erkaltete Schmelze mit Wasser. — Dunkel cochenillerothes Krystallpulver, aus scharf ausgebildeten quadratischen, gelbroth durchsichtigen Tafeln bestehend. Von lebhaftem Glanz, rostbraunem Pulver und dem spec. Gew. 4,263. Bei gewöhnlicher Temperatur völlig luftbeständig. — Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt das Salz zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die selbst bei schwacher Rothgluth nur eine Spur Schwefel ausgiebt und beim Erkalten undeutlich krystallisch erstarrt. An der Luft erhitzt, färbt es sich dunkel schwarzbraun und sintert plötzlich, ohne wirklich zu schmelzen, zu einem geringen Volum zusammen; hierbei oxydirt sich der Schwefel theilweise zu Schwefelsäure. — Wasser und selbst heiße Ammoniak- und Kalilösung wirken nicht zersetzend. Salzsäure zersetzt die Verbindung besonders beim Erhitzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung eines Gemenges von Chlorthallium und Schwefel, welcher durch unzersetztes Schwefelthallium lichtbraun gefärbt ist. Aehnlich wirkt mäßig concentrirte

Schwefelsäure. Heiße Salpetersäure scheidet gelben Schwefel aus. — Wässriges salpeters. Silberoxyd färbt die Krystalle allmählich durch die ganze Masse stahlblau, ohne ihre Form zu verändern, indem ein Austausch von Silber gegen Kalium und theilweise gegen Thallium stattfindet. — Im Wasserstoffstrom erhitzt verliert die Verbindung die Hälfte (gef. 10,05 Proc.; Rechn. 10,42) des Schwefels als Schwefelwasserstoff und läßt ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür. SCHNEIDER (*J. pr. Chem.* 110, 168).

	Bei 100°		SCHNEIDER.
2 K	78,2	12,74	12,69
2 Tl	408	66,42	66,20
4 S	128	20,84	20,35
K^2S,Tl^2S^3	614,2	100,00	99,24

D. *Schwefelsaures Thalliumoxyd-Kali.* — Die Lösung von Thalliumoxyd in verdünnter Schwefelsäure, mit gelöstem halbgesättigten schwefels. Kali versetzt, trübt sich beim Stehen und scheidet eine zusammenhängende Kruste harter, farbloser Krystalle ab, welche durch kaltes Wasser oberflächlich braun gefärbt und von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, doch sehr schwierig, gelöst werden. STRECKER.

			STRECKER. (1)	STRECKER. (2)
Tl^2O^3	456	47,29	45,9	48,2
2 K^2O	188,4	19,53	19,5	20,1
4 SO^3	320	33,18	33,4	
$2K^2O,Tl^2O^3,4SO^3$	964,4	100,00	98,8	

Das unter (1) analysirte Salz war gepresst, (2) bei 100° getrocknet, wobei eine kleine Menge schwefels. Thalliumoxydul entstand.

E. *Dreifach-Jodthalliumkalium.* — a. KJ,TlJ^3. — Man kocht Thalliumjodür mit der weingeistigen Lösung von 1 At. Jodkalium und 2 At. Jod, bis das Jodür völlig gelöst ist. Aus der sehr conc. Lösung scheiden sich große, schwarze, im durchfallenden Licht granatrothe, cubische Krystalle ab. Sie geben ein tief rothes Pulver, lassen sich aus Weingeist umkrystallisiren, werden durch Wasser unter Freiwerden von Jod zersetzt, sind aber bei Abschluss der Luft haltbar und riechen im trocknen Zustande nicht nach Jod. Bei 50 bis 60° entwickeln sie Joddampf und lassen Thalliumjodür und Jodkalium. Bei 100° ist diese Zersetzung vollständig. Im Vacuum verlieren sie nicht an Gewicht. WILLM. — b. $3KJ,2TlJ^3,3H^2O$. — Aus Thalliumjodür, Jod und einer wässrigen Lösung von Jodkalium. Schöne, stark glänzende, schwarze reguläre Oktaeder mit Würfelflächen, mit rother Farbe durchscheinend und zum rothen Pulver zerreiblich. Vom Wasser werden sie unter Abscheidung von Thalliumjodür theilweise zersetzt. RAMMELSBERG.

			WILLM.		
KJ	166,1	22,11	19,90	21,02	
TlJ	331	44,07	44,02	42,84	43,68
2 J	254	33,82	35,80	37,95	34,95
KJ,TlJ^3	751,1	100,00	99,72	101,81	

F. *Dreifach-Bromthalliumkalium.* a. $KBr,TlBr^3,2H^2O$. — Wie das Ammoniumsalz. Isomorph mit diesem. Luftbeständig. Fängt bei 100° zu schmelzen an. NICKLÈS. — b. $3KBr,2TlBr^3,3H^2O$. — Aus Thalliumbromür, Wasser, Brom und Bromkalium. Weniger gute, anscheinend reguläre, gelbliche Krystalle. RAMMELSBERG.

G. *Dreifach-Chlorthalliumkalium.* $3KCl,TlCl^3,2H^2O$. — Wie die entsprechende Ammoniumverbindung. RAMMELSBERG.

Thallium und Natrium.

A. *Thalliumnatrium.* NaTl. — Die Metalle zu gleichen Atomen im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen, vereinigen sich leicht, aber ohne Feuererscheinung. Die Legirung ist deutlich krystallisch, silberweiß glänzend, und zerfließt an der Luft äußerst leicht zu einer außerordentlich ätzenden, die Haut stark corrodirenden Flüssigkeit. In Wasser geworfen löst die Legirung sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Zuweilen verpuffen die Gasblasen mit gelber Flamme von selbst, wahrscheinlich wegen unverbundenen Natriums. — Läßt sich unter Steinöl aufbewahren, ohne daß die Krystallflächen anlaufen. Carstanjen.

Ueber ein muthmaßliches phosphorsaures Thalliumoxydul-Natron s. gesättigtes phosphors. Thalliumoxydul.

Ueber das Verhalten des schwefels. Thalliumoxyduls gegen ein schmelzendes Gemenge von Soda und Schwefel s. Schneider (*J. pr. Chem.* 110, 172).

B. *Unterschwefligsaures Thalliumoxydul-Natron.* — Man löst Thalliumchlorür in einer kochenden Lösung von unterschwefligs. Natron. Beim Erkalten scheiden sich lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln ab, durch Abwaschen mit kaltem Wasser zu reinigen. Läßt sich aus einer passenden Menge heißen Wassers umkrystallisiren. Aus wenig Wasser bilden sich beim Erkalten kleine körnige Krystalle, welche ebenfalls Thalliumoxydul, Natron und unterschweflige Säure halten. — Verliert bei 120° alles Wasser. Beim Glühen ohne Zutritt der Luft bilden sich Schwefelnatrium, schwefels. Natron und geschmolzenes, lebhaft glänzendes und nicht leicht sich oxydirendes Schwefelthallium. Werther.

			Werther.
$3(Na^2.O^2.S^2O)$	474	28,00	28,43
$2(Tl^2.O^2.S^2O)$	1040	61,38	61,10
$10\ H^2O$	180	10,62	11,33
$3(Na^2.O^2.S^2O),2(Tl^2.O^2.S^2O),10H^2O$	1694	100,00	100,86

C. *Schwefelsaures Thalliumoxyd-Natron.* — Eine Lösung von schwefels. Thalliumoxyd in verdünnter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz einer gesättigten Glaubersalzlösung sogleich oder nach dem Concentriren farblose Krystallnadeln ab, etwas mit kaltem Wasser zu waschen, zwischen Papier zu pressen und neben Schwefelsäure zu trocknen. Strecker.

			Strecker.
Tl^2O^3	456	54,41	53,3
Na^2O	62	7,40	7.6
$4\ SO^3$	320	38,19	38,1
$Na^2.O^2.SO^2,Tl^2.O^6.(SO^2)^3$	838	100,00	99,0

Thallium und Magnesium.

A. *Thalliummagnesium.* — Die Legirung aus gleichen Theilen Thallium und Magnesium, zu Drath gezogen, entzündet sich an der Flamme ziemlich leicht und brennt vollständig mit der gewöhnlichen Magnesiumflamme weiter, Carstanjen, Mellor, unter Verbreitung eines dicken schwarzen Rauchs von Thalliumoxyd und Hinterlassung von weißem Magnesiaskelett. Weit weniger haltbar als reines Magnesium; wird an der Luft mißfarbig grau und bedeckt sich mit feuchtem, ätzendem Thalliumoxydulhydrat. Carstanjen. — Beide Metalle lassen sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Legirung mit 5 Proc. Thallium ist geschmeidiger als Magne-

sium und haltbar, die thalliumreicheren Legirungen oxydiren sich dagegen leichter. Alle verbrennen langsamer und weniger lebhaft als reines Magnesium. MELLOR (*Chem. News* 15, 245; *J. B.* 1867, 896).

B. *Schwefelsaures Magnesia-Thalliumoxydul.* — Durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösungen. WILLM. — Monoklinisch. Gleicht in Farbe, Form und Ausbildungsweise ganz dem entsprechenden Zinksalz, nur daß P und 2P∞ äußerst wenig entwickelt sind. ∞P : 0P (hinten) = *76°42′; 0P : P∞ = *154°22′; ∞P : ∞P (an der Klinodiagonale) = *109°6′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 130°18′; 2P∞ : 0P = 115°36′. WERTHER. Schmilzt weit unter der Rothgluth und verhält sich sonst wie das Zinksalz, doch ist es in Wasser viel löslicher. WERTHER. Beim Umkrystallisiren zersetzt es sich theilweise, WILLM, bei allmählichem Verdampfen fast ganz. WERTHER.

			WILLM.	ZSCHIESCHE.
Tl^2O	424	57,92		56,73
MgO	40	5,47	6,28	
2 SO^3	160	21,86		21,42
6 H^2O	108	14,75	14,93	16,37
$Tl^2.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,6H^2O$	732	100,00		

Thallium und Cerium.

Schwefelsaures Ceroxydul-Thalliumoxydul. — a. $Ce.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2$. Scheidet sich beim Vermischen gesättigter Lösungen beider Salze sogleich als feinkörnig-krystallischer Niederschlag ab. — b. $3Ce.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,2H^2O$. Körnige Krystallkrusten, welche durch Vermischen von mäßig verdünntem schwefels. Thalliumoxydul mit überschüssigem schwefels. Ceroxydul und Erwärmen erhalten werden. ZSCHIESCHE (*J. pr. Chem.* 107, 98). Auch von DELAFONTAINE (*Wurtz, Dictionn.*, Paris 1869, 1, 797) erhalten.

a. Lufttrocken.			ZSCHIESCHE.
CeO	108	15,60	15,06
Tl^2O	424	61,27	61,80
2 SO^3	160	23,13	20,02
$Ce^2.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2$	692	100,00	96,88

b.			ZSCHIESCHE.
3 $Ce.O^2.SO^2$	564	51,09	50,86
$Tl^2.O^2.SO^2$	504	45,65	45,14
2 H^2O	36	3,26	4,20
$3Ce^2.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,2H^2O$	1104	100,00	100,20

a hielt noch 1,42 Proc. Wasser, daher ZSCHIESCHE die Formel $2(Ce.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2),H^2O$ vorzieht (Rechn. 15,41 CeO, 60,48 Tl^2O, 22,82 SO^3, 1,28 H^2O).

Thallium und Didym.

Schwefelsaures Didymoxyd-Thalliumoxydul. — Wie die Ceroxydulverbindungen a und b zu erhalten. ZSCHIESCHE.

a.			ZSCHIESCHE.
DiO	109,2	15,75	18,79
Tl^2O	424	61,16	60,55
2 SO^3	160	23,09	21,75
$Di.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2$	693,2	100,00	100,09

b.			ZSCHIESCHE.
3 DiO	327,6	29,58	29,47
Tl^2O	424	38,28	37,82
4 SO^3	320	28,89	28,44
2 H^2O	36	3,25	4,02
$3Di.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,2H^2O$	1107,6	100,00	99,75

a hielt noch 1,42 Procent Wasser, daher ZSCHIESCHE auch hier die Formel $2(Di.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2),H^2O$ vorzieht.

Thallium und Aluminium.

A. *Thalliumaluminium.* $AlTl^2$. — Gleiche Aequivalente beider Metalle schmelzen unter Borax erst in der Weißgluth. Die Legirung ist zäh, zerreißbar, nicht

krystallisch, sehr weich, noch leichter als reines Thallium mit dem Messer schneidbar. Sie entzündet sich nicht beim Erhitzen, sondern oxydirt sich allmählich zu einem braunen, Thalliumoxyd und Thonerde haltenden Product. Verdünnte Schwefelsäure greift sie nur schwierig an. CARSTANJEN.

B. *Schwefelsaures Thonerde-Thalliumoxydul.* — a. $Tl^2.O^2.SO^2, Al^2.O^6.3SO^2,24H^2O$. — Wird leicht aus den gemischten Lösungen beider Salze erhalten. Aus der Lösung von schwefels. Thalliumoxydul scheidet Aluminium nach 10 Tagen reguläre Oktaeder von Thalliumalaun. COSSA (*Nuovo Cimento* [2] 3, 75; *Chem. Centr.* 1870, 470). — Glänzende, farblose (reguläre, PASTEUR) Oktaeder. LAMY. Krystallisirt wie alle Thalliumalaune in Würfeloktaedern. WILLM. — b. $Tl^2.O^2.SO^2,3(K^2.O^2.SO^2),4(Al^2.O^6.3SO^2),96H^2O$. — Durch mehrmaliges Umkrystallisiren eines zufällig erhaltenen Eisenoxyd- und Thalliumoxydul-haltigen Alauns. Farblose Oktaeder. LAMY.

Thallium und Silicium.

A. *Kieselsaures Thalliumoxydul.* — Schmelzendes Thalliumoxydul greift Glas und Porcellan unter Bildung von kiesels. Salz an. LAMY. — 100 Th. gelöstes Thalliumoxydul lösen bei 24-stündigem Kochen 4,17 Th. amorphe Kieselsäure. Diese Lösung giebt nach einiger Concentration beim Erkalten eine weiße, krystallische Masse, welche im lufttrocknen Zustande neben Schwefelsäure 5,38 Proc. Wasser verliert, dann nichts weiter bei 150°. — Aus der Lösung scheidet Kohlensäure Kieselsäure ab; andererseits vermag eine kochende Lösung von kohlens. Thalliumoxydul Kieselsäure zu lösen. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, wird aber durch Kochen wieder klar. Die beim abermaligen Erkalten abgeschiedene Substanz ist der obigen ähnlich. FLEMMING (*Jenaer Zeitschr.* 4, 38; *J. B.* 1868, 251).

			FLEMMING.
3 Tl^2O	1272	67,95	65,2
10 SiO^2	600	32,05	31,1
$3Tl^2O,10SiO^2$	1872	100,00	96,3

Auf 100 berechnen sich aus FLEMMING's Analyse 67,7 Tl^2O und 32,3 SiO^2.

B. *Fluorsiliciumthallium.* — Durch Behandeln des kohlens. Thalliumoxyduls mit Fluorsiliciumwasserstoff, KUHLMANN (*Compt. rend.* 58, 1037; *J. B.* 1864, 253), und Verdampfen der Lösung erhält man zu 6-seitigen Tafeln verzerrte tesserale Oktaeder. WERTHER. Sehr leicht in Wasser löslich, KUHLMANN, WERTHER; die Lösung reagirt sauer und scheidet langsam wenig Kieselsäure ab. KUHLMANN. Sie giebt in der Hitze verdampft oder neben Schwefelsäure verdunstet dieselben Krystalle; mit Ammoniak versetzt scheidet sie nach wenigen Augenblicken eine flockige, bald krystallisch werdende Substanz ab, welche sich durch Ammoniak nicht von Thallium befreien läßt. WERTHER. Unzersetzt flüchtig. KUHLMANN.

			WERTHER.
Tl	408	74,18	73,60
Si	28	5,09	4,77
6 F	114	20,73	
$2TlF,SiF^4$	550	100,00	

Nach KUHLMANN hält die Verbindung noch 2 At. H^2O.

C. *Kieselsaures Thalliumoxydul-Kali.* — Ein aus 300 Th. Sand, 400 kohlens. Thalliumoxydul und 100 kohlens. Kali im Glasofen zusammengeschmolzener Fluß läutert sich leicht, wird aber nicht homogen, indem das entstandene Glas in den unteren Schichten gelblicher, schwerer und thalliumreicher bleibt, als in den oberen. LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 164).

Thallium und Wolfram.

A. *Wolframsaures Thalliumoxydul.* — a. 1. Man kocht Wolframsäure längere Zeit mit kohlens. Thalliumoxydul und filtrirt heiß. — 2. Man vermischt kochend heiße, stark verdünnte Lösungen von kohlens. Thalliumoxydul (oder anderen Thalliumoxydulsalzen) mit wolframsaurem Natron ($Na^2.O^2.WO^2,2H^2O$). Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich stark lichtbrechende, mikroskopische 6-seitige Blätter ab, welche beim Trocknen etwas an Glanz verlieren, aber weder über Schwefelsäure, noch bei 100°, noch bei 150° irgend einen Gewichtsverlust erleiden. Flemming (*Jenaer Zeitschr.* 4, 34; *J. B.* 1868, 250).

			Flemming. (1)	Flemming. (2)
Tl^2O	424	64,5	64,5	64,5
WO^3	232	35,5	35,6	
$Tl^2.O^2.WO^2$	656	100,0	100,1	

b. Der durch wolframs. Natron aus salpeters. Thalliumoxydul gefällte weiße, in Wasser unlösliche, in Ammoniak schwer, in kochenden kohlens. und überschüssigen ätzenden Alkalien lösliche Niederschlag ist nach Oettinger *(On the combin. of Thallium*, Berlin 1864, 30; *J. B.* 1864, 254) = $HTl.O^2.WO^2$ (gef. 52,1 Proc. WO^3; Rechn. 51,21). Zersetzt sich beim Kochen mit Säuren. — Nach Flemming erhält man durch Zusammengießen kalter, nicht zu verdünnter Lösungen von kohlens. Thalliumoxydul und $Na^2.O^2.WO^2,2H^2O$ einen weißen, amorphen Niederschlag, welches weder über Schwefelsäure noch bei 100° oder 150° Gewichtsverlust erleidet. In kohlens. Natron löst er sich beim Kochen; beim Erkalten scheiden sich Krystalle von a ab. Die Zusammensetzung ist $4Tl^2O,5WO^3$ (gef. 58,8 Proc. Tl^2O; 41,2 Proc. WO^3; Rechn. 59,38 und 40,62); aber das Salz hielt wahrscheinlich freie Wolframsäure. — Beim Vermischen verdünnter heißer Lösungen von saurem wolframs. Natron und kohlensaurem Thalliumoxydul bilden sich bei geringem Zusatz des ersteren Krystalle von a (gef. 64,5 Proc. Tl^2O), welche, anfangs klar und durchsichtig, in 24 Stunden trüb und undurchsichtig werden; bei größerem Zusatz entsteht eine Trübung der Flüssigkeit, und beim längeren Kochen scheidet sich gelblich grüne Wolframsäure gemischt mit amorphem Salz aus. Flemming.

Thallium und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — Durch Kochen einer Lösung von Thalliumoxydul mit Molybdänsäure erhält man das Salz als feines krystallisches Pulver. Delafontaine (*N. Arch. phys. nat.* 30, 232; *J. B.* 1867, 234). — Darstellung und Eigenschaften wie beim wolframs. Salz A, a, aber noch schwerer löslich. Flemming. Aus salpeters. Thalliumoxydul und neutralem molybdäns. Natron erhält man perlglänzende dünne Blättchen, in Wasser und Weingeist unlöslich, in Alkalien löslich. Oettinger. — Schmilzt in der Rothgluth mit gelber Farbe unter theilweiser Verflüchtigung und entwickelt, mit kohlens. Natron geschmolzen, reichlich schwarzbraune Dämpfe. Delafontaine.

			Oettinger.	Flemming.
Tl^2O	424	74,65	75,0	74,4
MoO^3	144	25,35		
$Tl^2.O^2.MoO^2$	568	100,00		

b. Fügt man eine heiße, stark verdünnte Lösung von halbgesättigtem molybdäns. Natron (erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 At. kohlens. Natron mit 2 At. Molybdänsäure) zu einer gleichen Lösung von kohlens. Thalliumoxydul, so entsteht

anfänglich kein Niederschlag, bei weiterem Zusatz ein reichlicher voluminöser weißer, mit Krystallen von a vermengt. Der Niederschlag hält auf 8 At. Tl^2O etwa 11 At. MoO^3 (gef. 68,5 Proc. Tl^2O; Rechn. 68,17). Er löst sich in siedendem Wasser; molybdäns. Natron von neuem zu dieser Lösung gefügt, giebt nach einigem Kochen einen gelben, schnell sich absetzenden Niederschlag von $3Tl^2O,8MoO^3$ (gef. 53,6 Proc. Tl^2O; Rechn. 52,47). Beide Salze sind wasserfrei. FLEMMING.

B. Phosphormolybdänsäure fällt saure Lösungen der Thalliumsalze gelb. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 404; *J. B.* 1866, 794).

C. *Fluoroxymolybdän-Fluorthallium.* $2TlF,MoO^2F^2,H^2O$. — 1. Aus schwefels. Thalliumoxydul durch das neutrale Kaliumsalz. Käsiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und bei der Abkühlung als krystallisches Pulver wieder abscheidet. — 2. Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von A, a in Flußsäure krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden, trüben, lichtstrohgelben rhombischen Prismen. ∞P, $\infty \bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, gewöhnlich nach $\infty \bar{P}\infty$ verwachsen. — Schmilzt unter der Rothgluth und läßt beim Rösten 90,53 Proc. $Tl^2.O^2.MO^2$ (Rechn. 90,16). Verliert beim Trocknen 2,95 Proc. H^2O (Rechn. 2,86). DELAFONTAINE.

Thallium und Chrom.

A. *Chromsaures Thalliumoxydul.* — 1. Aus neutralen Thalliumoxydulsalzen und neutralem chroms. Kali. CROOKES. — 2. Bei der Digestion von B mit Ammoniak. CROOKES. — 3. Durch völliges Sättigen einer kochenden Lösung von Chromsäure mit gelöstem kohlens. Thalliumoxydul. CARSTANJEN. — Blaßgelber Niederschlag, löslich in Säuren, durch Neutralisation mit Ammoniak wieder fällbar. CROOKES. In mäßig concentrirter Essigsäure, sowie in ganz verdünnter Salpetersäure in der Kälte ganz unlöslich, beim Kochen kaum merklich löslich. Ebenso verhalten sich verdünntes Ammoniak und kohlens. Natron. Schon von verdünnter Salzsäure wird er dagegen ziemlich stark angegriffen, CARSTANJEN; beim Kochen mit mäßig starker Salzsäure wird er gelöst; beim Erkalten scheiden sich zinnoberrothe Krystalle, wahrscheinlich von C ab. CROOKES. Concentrirte Salzsäure scheidet sofort Chlorür aus, während die Flüssigkeit grün wird, CARSTANJEN; concentrirte Salzsäure zersetzt das Salz unter Bildung von Sesquichlorid und Chlorid und Entwicklung von Chlor; durch Salzsäure und Weingeist wird der ganze Thalliumgehalt als Chlorür abgeschieden. CROOKES. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in der Kälte langsam, CARSTANJEN, beim Erhitzen schneller in B, mit etwas concentrirterer in C. WILLM. Mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz mißfarbig, nach einigem Stehen scheidet sich ein schwach violett gefärbtes Pulver von Thalliumchromalaun ab, und die Flüssigkeit wird grün. — Färbt sich in der Hitze bedeutend dunkler, schmilzt dann und läßt sich ohne Zersetzung über seinen Schmelzpunct erhitzen. Beim stärkeren Erhitzen stößt es weiße, auf Thallium reagirende Dämpfe aus; die erstarrte Masse ist dann schwarzbraun und zeigt krystallischen Bruch. Verdünnte Säuren lösen daraus Chromoxyd und lassen rothes chroms. Salz. CARSTANJEN.

			CARSTANJEN.
Tl^2O	424	80,89	80,61
CrO^3	100,2	19,11	19,09
$Tl^2.O^2.CrO^2$	524,2	100,00	99,70

B. *Dichromsaures Thalliumoxydul.* — 1. Aus löslichen Thalliumoxydulsalzen durch dichroms. Kali. CROOKES. — 2. Durch Lösen von A in kochender verdünnter Schwefelsäure. WILLM. — 3. Durch Auflösen des kohlens. Salzes in überschüssiger Chromsäure. CARSTANJEN. Orangegelber Niederschlag. CROOKES. Rothes unlösliches Krystallpulver, WILLM, CARSTANJEN, welches sich viel leichter als A aus seinen Lösungen absetzt, und sich gegen Lösungsmittel fast genau wie A verhält. CROOKES, CARSTANJEN. Verliert in der Hitze kein Wasser. WILLM.

			WILLM (2).	CARSTANJEN.
Tl^2O	424	67,91	66,64	67,29
2 CrO^3	200,4	32,09	31,22	31,84
$Tl^2.O^2.Cr^2O^5$	624,4	100,00	97,86	99,13

C. *Trichromsaures Thalliumoxydul.* — Bei der Digestion von B mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure, CROOKES, oder von A mit etwas concentrirterer Schwefelsäure. WILLM. Schwerlösliches rothes Krystallpulver. Verhält sich gegen wässrige und weingeistige Salzsäure wie A. 1 Th. löst sich bei 15° in 2814, bei 100° in 438,7 Th. Wasser. CROOKES. Verliert kein Wasser beim Erhitzen. WILLM.

			CROOKES.	WILLM.
Tl^2O	424	58,52	58,83	58,02
3 CrO^3	300,6	41,48		39,86
$Tl^2.O^2.Cr^3O^8$	724,6	100,00		97,88

Ueber chroms. Thalliumoxyd s. Thalliumoxydsalze.

D. *Schwefelsaures Chromoxyd-Thalliumoxydul. Thalliumchromalaun.* $Tl^2.O^2.SO^2,Cr^2.O^6.3SO^2,24H^2O$. — 1. Durch Reduction von B mit schwefliger Säure und freiwilliges Verdunsten der Lösung. WILLM. — 2. Die concentrirte schwefels. Lösung von A, vorsichtig verdünnt, setzt krystallischen Alaun ab. Durch Behandlung von A mit Schwefelsäure und Weingeist lassen sich leicht zollgrosse Krystalle erhalten. CARSTANJEN. Gleicht ganz dem Kalichromalaun. WILLM. Fast schwarze, im durchfallenden Lichte rothe Oktaeder. CARSTANJEN.

Thallium und Mangan.

Versetzt man eine neutrale Lösung von schwefels. Thalliumoxydul mit übermangans. Kali, so entsteht ein dicker rothbrauner Niederschlag, welcher alles Thallium theils als Oxydhydrat, theils als übermangans. Thalliumoxydul enthält. Die Uebermangansäure wird direct zu Oxydulsalz reducirt, ohne daß mittlere Oxydationsstufen entstehen. In sehr verdünnter Lösung bildet sich vorwiegend Thalliumoxydhydrat, in sehr concentrirter vorwiegend übermangans. Thalliumoxydul. CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 102, 137). — In heißer salzs. Lösung ist die Wirkung: $2(K.O.MnO^3) + 5TlCl + 16HCl = 5TlCl^3 + 2MnCl^2 + 2KCl + 8H^2O$. WILLM.

Thallium und Arsen.

A. *Arsenthallium.* TlAs. — Gleiche Atome der beiden Metalle vereinigen sich beim Schmelzen sehr leicht; die geschmolzene Masse entwickelt anhaltend Arsendampf. Die Legirung ist deutlich krystallisch; die Krystallflächen laufen an der Luft nicht an. Sehr weich und leicht mit dem Messer zu schneiden; die frische Schnittfläche ist silberweiß, läuft aber an der Luft bald messinggelb, dann blau an. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt

die Legirung reichlich Arsenwasserstoff; gleichzeitig scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab (von Arsen oder festem Arsenwasserstoff). — Thallium mit 2 bis 3 Proc. Arsen geschmolzen verhält sich ganz wie reines Thallium, ist leicht mit dem Messer zu schneiden und läuft an der Luft rasch an. CARSTANJEN.

B. *Arsensaures Thalliumoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — Man behandelt die Lösung von c mit Ammoniak, wobei sie zu einem weißen, glänzenden Magma von leichten, seidenartigen, verfilzten Nadeln erstarrt. Verliert bei 100° kein Wasser. WILLM.

			WILLM.
3 Tl^2O	1296	84,92	82,26
As^2O^5	230	15,08	
$Tl^3.O^3.AsO$	1526	100,00	

b. *Zweidrittel-gesättigtes.* — 1. Beim Sättigen von kochender wässriger Arsensäure mit kohlens. Thalliumoxydul. LAMY. — 2. Man löst Thallium in Arsensäure, filtrirt von ausgeschiedener arseniger Säure und krystallisirt um. OETTINGER (*On the combin. of Thallium*, Berlin 1864, 24). — Durchsichtige, lange, dünne Nadeln. LAMY, OETTINGER. Sehr leicht löslich, OETTINGER, schmilzt leicht, LAMY, unter 120°. OETTINGER. Verliert sein Wasser beim weiteren Erhitzen und schmilzt zu einem durchsichtigen Glase. Giebt beim Erhitzen weiße Dämpfe von arseniger Säure und läßt schwarzes Oxyd. OETTINGER.

			OETTINGER.
2 Tl^2O	848	77,36	77,8
As^2O^5	230	20,99	
H^2O	18	1,65	
$HTl^2.O^3.AsO$	1096	100,00	

c. *Drittel-gesättigtes.* — Beim Kochen von Thalliumoxydhydrat mit wässriger arseniger Säure findet schnelle Reduction statt und die filtrirte, nicht zu verdünnte Lösung setzt beim Erkalten feine, harte, glänzende, ziemlich leicht lösliche Nadeln ab, unveränderlich bei 150°. WILLM.

			WILLM.
Tl^2O	424	61,45	59,07
As^2O^5	230	33,33	
2 H^2O	36	5,22	
$H^2Tl.O^3.AsO$	690	100,00	

C. *Arsensaures Thalliumoxyd.* $Tl.O^3.AsO,2H^2O$ (gef. 59,0 Proc. Tl^2O^3; Rechn. 60,01). — Die Lösung von salpeters. Thalliumoxyd giebt mit Arsensäure einen sehr dicken, gallertartigen, citronengelben, beim Trocknen blasser werdenden Niederschlag, welcher von siedendem Wasser nicht verändert noch gelöst wird, aber in Salzsäure löslich ist. Kalihydrat und Ammoniak zersetzen ihn unter Abscheidung von Oxydhydrat oder vielleicht von einem basischen Salze. — Die salzs. Lösung giebt beim vorsichtigen Zusatz von Ammoniak einen sehr voluminösen, weißen, anscheinend krystallischen Niederschlag, welcher selbst nach langem Auswaschen noch (0,3 Proc.) Ammoniak hält, beim Trocknen schwach gelblich wird und 61,02 Proc. Thalliumoxyd enthält. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt wenig Ammoniak gelbes gesättigtes arsens. Thalliumoxyd, Ueberschuß von Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, während die Flüssigkeit rothgelb wird. Sie wird nach einigen Stunden trübe und scheidet eine neue Menge desselben braunen Niederschlags ab. WILLM.

D. *Dreifach-Schwefelarsenthallium.* — Der von BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 128, 250) aus dem kochenden wässrigen Auszuge von Thalliumflugstaub durch ungenügendes unterschwefligs. Natron erhaltene rothe Niederschlag, welchen Er für ein

höheres Schwefelthallium ansah. Bildet sich nach Gunning nicht in arsenfreien Lösungen. — Man leitet Schwefelwasserstoff durch eine mit überschüssigem schwefels. Thalliumoxydul versetzte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von arseniger Säure. Auch aus den vermischten ammoniakalischen Lösungen von Dreifach-Schwefelarsen und schwefels. Thalliumoxydul erhält man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ähnliche Niederschläge, doch nicht von constanter Zusammensetzung. — Wendet man bei der Darstellung arsenige Säure und Thalliumsalz zu gleichen Atomen an, so wird neben dem ganzen Arsengehalt nur ein Theil des Thalliums gefällt, und selbst bei bedeutendem Ueberschuß an arseniger Säure bleibt Thallium gelöst. — Rother, schwefelantimonähnlicher Niederschlag. Alkalien ziehen das Schwefelarsen aus und lassen schwarzes Schwefelthallium. Beim Erhitzen sublimiren arsenige Säure und Schwefelarsen, während geschmolzenes Schwefelthallium bleibt. Gunning (*Arch. néerland. des sciences exactes et nat.* 3, 86; *J. B.* 1868, 247).

	Bei 100°.		Adriaansz.
Tl	204	59,4	58,76
As	75	21,9	21,01
2 S	64	18,7	19,88
Tl.S.AsS	343	100,0	99,65

Thallium und Antimon.

Antimonthallium. TlSb. — Gleiche Atome beider Metalle schmelzen leicht zusammen zu einer äußerst harten, krystallischen, spröden Legirung (doch weniger spröde als Antimon) von grauem Bruch. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sie schon in der Kälte leicht Antimonwasserstoff. Carstanjen.

Thallium und Wismuth.

Wismuththallium. TlBi. — Wismuth und daraus dargestellte Präparate enthalten bisweilen Thallium. Herapath. — Gleiche Atome beider Metalle schmelzen leicht zusammen und erstarren bei 170° zu röthlich grauen Krystallen. Die Legirung ist weich, auf frischen Schnittflächen silberglänzend und gelbanlaufend, sie entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte langsam, in der Hitze rascher Wasserstoff. Carstanjen.

Thallium und Zink.

A. *Zinkthallium.* $ZnTl^2$. — 1 At. Zink und 2 At. Thallium, durch Schmelzen vereinigt, erstarren über dem Siedepunct des Quecksilbers, ohne sich sehr zusammenzuziehen. — Weich, leicht mit dem Messer zu schneiden. Gegossene Stangen knirschen beim Biegen. Verdünnte Schwefelsäure löst die Legirung leicht und vollständig unter Wasserstoffentwicklung. Carstanjen.

B. *Schwefelsaures Zinkoxyd-Thalliumoxydul.* — Aus gleichen At. der beiden Salze, Willm; nur bei Gegenwart von einem bedeutenden Ueberschuß des Zinksalzes. Werther. Bisweilen krystallisirt es auf den zur Zersetzung von schwefels. Thalliumoxydul angewandten Zinkplatten. Willm. — Farblose, lebhaft glasglänzende, luftbeständige Krystalle. Werther. Weiß, opak, mit glänzenden Oktaederflächen. Willm. Monoklinisch; die

Krystalle ausgedehnt nach der Orthodiagonale. Das Orthopinakoid ∞P∞, die Basis 0P und das Hemiorthodoma 2P∞ bilden eine Zone, in welcher letzteres vorherrscht; eine zweite Zone besteht aus ∞P∞, dem Prisma ∞P und dem Klinopinakoid ∞P∞̀; eine dritte aus 0P, dem Klinodoma P∞̀ und dem Klinopinakoid ∞P∞̀; die Pyramide P erscheint mit sämmtlichen Flächen, aber untergeordnet. Isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen von Ammoniak und Eisen, Kali und Magnesia, wie schon Willm und Werther gezeigt haben. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°17′; 0P : ∞P∞ = *106°10′; 0P : 2P∞ (hinten) = *115°32′; 2P∞ : ∞P∞ (vorn) = 138°18′; 0P : P∞̀ = 154°18′; P∞̀ : ∞P∞̀ = 115°42′; 0P : —P = 145°44′; 0P : ∞P = 103°7½′; —P : ∞P = 137°23½′; 0P : P = 135°3′; P : ∞P = 121°49½′; —P : P (Mittelkante) = 79°13′; ∞P : 2P∞ = 127°29′; ∞P : P (über 2P∞) = 92°23′; 2P∞ : P = 144°54′; ∞P∞̀ : P = 164°49′; P∞̀ : P = 145°2′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 28′ ab. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 315); daselbst auch Angaben über das optische Verhalten. Die älteren durch Descloizeaux bestätigten Messungen Werther's (*J. pr. Chem.* 92, 133). Verliert bei 120° das Wasser, zersetzt sich noch nicht bei über 300°, schmilzt unter der Rothgluth und zersetzt sich erst in lebhafter Rothgluth. Werther.

			Werther.	Willm.	
Tl^2O	424	54,82	53,82		
ZnO	81	10,54	11,00	9,45	11,04
2 SO^3	160	20,68		20,04	21,60
6 H^2O	108	13,96	15,34		13,44
$Tl^2.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,6H^2O$	773	100,00			

C. *Selensaures Zinkoxyd-Thalliumoxydul.* — Aus der heißen concentrirten Lösung beider Salze krystallisiren beim Erkalten zuerst lange Nadeln von selens. Thalliumoxydul, aber diese verschwinden bald, und Krystalle des Doppelsalzes scheiden sich aus. Oettinger (*On the combin. of Thallium*, Berlin 1864, 30). Monoklinisch, isomorph mit dem schwefels. Salz. Werther. Oettinger. — 0P : ∞P = 102°50′; ∞P : ∞P = 71°12′; 0P : P∞̀ = 154°9′. Werther. — Leicht in Wasser löslich, Oettinger, schwerer löslich als das schwefels. Salz. Werther. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sich zuerst selens. Thalliumoxydul aus, welches sich dann in das Doppelsalz verwandelt. Oettinger.

			Oettinger.
Tl^2O	424	48,86	47,80
ZnO	81	9,34	
2 SeO^3	254,8	29,36	29,03
6 H^2O	108	12,44	11,90
$Tl^2.O^2.SeO^2,Zn.O^2.SeO^2,6H^2O$	867,8	100,00	

Thallium und Kadmium.

A. *Kadmiumthallium.* $CdTl^2$. — 1 At. Kadmium und 2 At. Thallium zeigen geschmolzen einen Erstarrungspunct von 184°. — Feinkörnig, krystallisch, silberweiß, mit dem Messer zu schneiden, doch härter wie Zinkthallium. Entwickelt schwerer als dieses Wasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure, löst sich aber doch ganz auf. Carstanjen.

In dunkler gefärbtem, käuflichem Schwefelkadmium fand Crookes häufig Spuren von Thallium.

B. Eine Legirung von 6 Th. Thallium, 6 Wismuth und 1 Kadmium erstarrt bei 134°, zeigt beim Ausgießen der geschmolzenen Masse die prachtvollsten Anlauffarben, ist hart und spröde, auf frischem Bruch hellgrau und feinkörnig-krystallisch. Carstanjen.

Thallium und Zinn.

A. *Zinnthallium.* $SnTl^2$. — Die Legirung von 1 At. Zinn und 2 At. Thallium ist schwer schmelzbar, weiß, ziemlich wenig ductil, mit dem Messer schwer zu schneiden, auf frischen Schnittflächen auch nach längerer Zeit nicht anlaufend und nicht spröde. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sie selbst in der Wärme sehr langsam Wasserstoff. Carstanjen. — Eine Legirung mit 5 Proc. Thallium ist völlig hämmerbar. Crookes.

B. Eine Legirung von 2 Th. Wismuth, 1 Th. Thallium und 1 Th. Zinn (Rose's Gemisch mit Thallium statt des Bleis) erstarrt bei 115°, zieht sich dabei stark zusammen, ist ziemlich hart, hellgrau bis weiß und feinkörnig-krystallisch. Carstanjen.

Thallium und Thallium.

A. *Thalliumsulfürsulfid.* — 1. Durch Fällen des Thalliumsesquichlorids mit Schwefelammonium erhält man einen schwarzen bis braunschwarzen Niederschlag, viel leichter schmelzbar als Thalliumsulfür. Geschmolzen krystallisirt er beim Erkalten deutlich in großen, grauschwarzen, glänzenden Säulen. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt in der Kälte kaum oder nur sehr langsam, in der Wärme langsam große Blasen von Schwefelwasserstoff. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 2 At. Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 At. Schwefel erhält man ganz ähnliche, leicht schmelzende und schön krystallische Producte, welche, wie auch die nach (1) erhaltenen, bei verschiedener Darstellung verschieden zusammengesetzt sind. Carstanjen.

	Nach 1.		Carstanjen.		Nach 2.		Carstanjen.
8 Tl	1632	87,93		4 Tl	816	86,44	
7 S	224	12,07	12,23	4 S	128	13,56	13,59
$5Tl^2S,3Tl^2S^3$	1856	100,00		Tl^2S,Tl^2S^3	944	100,00	

B. *Thalliumselenürselenid.* — Schmilzt man 2 At. Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 At. Selen zusammen, so erfolgt die Vereinigung sehr lebhaft. Die geschmolzene Masse zieht sich beim Erkalten zusammen und krystallisirt in schönen strahlig gruppirten, grauschwarzen, spießglanzähnlichen Säulen, welche keine Anlauffarben zeigen und sich sehr lange glänzend erhalten. Wird von kalter concentrirter oder kochender verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, in der Hitze entwickelt concentrirte Schwefelsäure schweflige Säure, scheidet rothes Selen ab und bildet eine grüne Flüssigkeit. Carstanjen.

C. *Thalliumjodürjodid.* $6TlJ,TlJ^3$. — Versetzt man die weinsäurehaltige ammoniakalische Lösung eines Thalliumoxydsalzes mit Jodkalium, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher kein freies Jod und keinen Jodstickstoff hält, also wohl ein Jodid ist. Beim Kochen bildet sich gelbes Jodür mit Jodoform gemengt. Strecker. — Aus verdünnteren Lösungen erhalten, erscheint der Niederschlag deutlich krystallisch und sehr glänzend. Mikroskopische, völlig undurchsichtige, rhombische Tafeln von 80°30′ und 99°30′, gewöhnlich nach der längeren Diagonale stark verlängert. — Beim Kochen mit Weingeist wird dieser stark gelb gefärbt, während Jodür bleibt; die gelbe Lösung wird durch schweflige Säure von Jodür ziemlich schwach getrübt. Jodkaliumlösung wirkt dem Weingeist ähnlich, schweflige Säure scheidet aber aus der gelben Lösung viel Jodür ab. Die neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung läßt bei 110° 89,6 Proc. Thalliumjodür

(Rechn. 90,12). Beim Erwärmen mit Zink und schwacher Ammoniakflüssigkeit geht alles Jod in Lösung, während alles Thallium metallisch beim Zink bleibt. S. M. Jörgensen.

			Jörgensen (Mittel).
7 Tl	1428	55,54	55,2
9 J	1143	44,46	45,0
$6TlJ,TlJ^3$	2571	100,00	100,2

D. *Thalliumbromürbromid.* — a. $3TlBr,TlBr^3$. *Thalliumsesquibromid.* — 1. Durch Zersetzen von b, s. unten. — 2. Durch Fällen eines Gemenges von Oxyd- und Oxydulsalz mit Bromkalium. — 3. Durch Versetzen einer Lösung des Bromids mit einer passenden Menge Bromür. Rothe sechsseitige Blättchen, welche durch Wasser theilweise zersetzt werden und daher mit schwachem Weingeist zu waschen sind. Beim Erhitzen ohne Zutritt der Luft schwärzen sie sich, werden gelb, dann braun, schmelzen und geben ein in der Hitze braunes, erkaltet gelbes, aus Kugeln bestehendes Sublimat; gleichzeitig entwickelt sich Bromdampf. Willm.

				Willm.		
			(1)	(1)	(2)	(3)
4 TlBr	1136	87,65	85,99	84,89	86,00	86,47
2 Br	160	12,35	14.52	15,24	12,60	12,55
$3TlBr,TlBr^3$	1296	100,00	100,51	100,13	98,60	99,02

b. $TlBr,TlBr^3$. Man versetzt eine wässrige Lösung des Thalliumbromids mit genügender Menge Bromür oder reducirt sie theilweise. Beim Erkalten der siedenden Lösung scheiden sich lange gelbe Nadeln (unter dem Mikroskop als quadratische Prismen erscheinend) ab, welche sich mit kochendem Wasser in Bromid und a zersetzen: $3(TlBr,TlBr^3) = 2TlBr^3 + 3TlBr,TlBr^3$; von schwefliger Säure zu Bromür reducirt werden. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Willm.

			Willm.
2 TlBr	568	77,78	77,28
2 Br	160	22,24	21,78
$TlBr,TlBr^3$	728	100,00	99,06

E. *Thalliumchlorürchlorid.* — a. $3TlCl,TlCl^3$. *Thalliumsesquichlorid.* — 1. Man löst das Metall, Lamy, oder das Chlorür, Crookes u. Church (*Chem. News* 8, 1; *J. B.* 1863, 250), in Salpetersalzsäure, erhitzt, bis die Masse geschmolzen und alle Chlorentwicklung aufgehört hat, und krystallisirt aus mit Salpeter- oder Salzsäure schwach angesäuertem Wasser um. Lamy. Nach Werther erhält man so Gemenge oder lose Verbindungen von Chlorür und Chlorid, bald $3TlCl,4TlCl^3$, bald $TlCl,15TlCl^3$ oder $3TlCl,TlCl^3$. — 2. Man erhitzt Thallium im Chlorgase, zuletzt stärker bis der Ueberschuß von Chlor ausgetrieben ist. Lamy. — 3. Durch Fällen eines Gemenges von Oxydul- und Oxydsalz mit Salzsäure. Willm. — Gelbe oder aus weniger sauren Lösungen orangegelbe sechsseitige Blättchen, Lamy, dem Jodblei ähnlich, Crookes u. Church, luftbeständig. Werther. Schmilzt zwischen 400 und 500° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer gelbbraunen Masse von 5,9 spec. Gew. erstarrt. Lamy. 1 Th. löst sich bei 15° in 380,1 Th. Wasser, Crookes, bei 17° in 346, Hebberling, bei 100° in 52,9, Crookes, in 20 bis 25 Th. Lamy. Beim Lösen findet eine sehr geringe Zersetzung statt, welcher durch einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure vorgebeugt wird. Lamy. Die Lösung zeigt im Allgemeinen die gemischten

Reactionen der Oxydul- und Oxydsalze. Salzsäure bewirkt in nicht zu verdünnter Lösung eine Abscheidung von Sesquichlorid, sofern dasselbe in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich ist als in reinem. Im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, bildet sich unter Entweichen von Schwefel und Salzsäure schwarzes Thalliumsulfür. Hebberling. Im trocknen Ammoniak verliert das Salz seinen Glanz, wird dunkler und entwickelt dann bei stärkerem Erhitzen unter Schmelzung Salmiakdämpfe. Zuletzt bleibt geschmolzenes Chlorür: $3Tl^4Cl^6 + 8NH^3 = 12TlCl + 6NH^4Cl + N^2$. Crookes u. Church. Mit Kalihydrat giebt das Sesquichlorid Chlorür, Oxydhydrat und Chlorkalium. Lamy.

			Lamy. (1)	Lamy. (2)	Willm. (3)	Oder:			Werther. (1)
4 Tl	816	79,31		79,58	78,96	3 TlCl	718,5	69,83	69,06
6 Cl	213	20,69	20,67		20,81	$TlCl^3$	310,5	30,17	30,60
$3TlCl,TlCl^3$	1029	100,00			99,77		1029	100,00	99,66

b. $TlCl,TlCl^3$. — Man erhitzt das Metall oder das Chlorür in einem langsamen Chlorstrom und zwar so, daß das Product immer dünnflüssig bleibt. Bei einer Hitze, wobei das Product eben flüssig bleibt, erhält man ein amberfarbenes Liquidum, welches weiß und krystallisch erstarrt und mehr als 2, weniger als 3 At. Chlor auf 1 At. Thallium hält. — Blaßgelb, wenig zerfließlich (die von Werther erhaltenen Gemenge (s. a.) waren sehr zerfließlich), weit leichter schmelzbar wie a, verwandelt sich beim Erhitzen in dieses. Lamy.

			Lamy.	Oder:			Lamy.
2 Tl	408	74,18		2 TlCl	479	87,09	
4 Cl	142	25,82	26,15	2 Cl	71	12,91	12,85
$TlCl,TlCl^3$	550	100,00		$TlCl,TlCl^3$	550	100,00	

Fernere Verbindungen des Thalliums.

Mit Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

SIEBEN UND DREISSIGSTES KAPITEL.

B L E I.

Buchholz. Bleioxyd und Salze desselben. *A. Gehl.* 5, 253.
Thomson. Bleioxyde. *A. Gehl.* 4, 92.
Berzelius. *Gilb.* 40, 166, 186; 46, 131. — *Schw.* 7, 71.
Winkelblech. Bleioxyde. *Ann. Pharm.* 21, 21; *J. pr. Chem.* 10, 227.
Bruno Kerl. Die Oberharzer Hüttenproducte. Clausthal 1852.
Rivot. *Rapport du jury international de l'exposition univers. de 1867,* Paris 1868, 5, 604.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Als Metall. Die Angaben über das Vorkommen von metallischem Blei bis 1854 s. bei Nöggerath (*Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* 6, 678). Außerdem wurde gediegen Blei gefunden in einer Meteoreisenmasse der Wüste Tarapaca, Greg (*Phil. Mag.* [4] 10, 12; *J. B.* 1855, 1028), Descloizeaux (*Compt. rend.* 41, 490); in Zome-

lahuacan in Mexico, Nöggerath (*a. a. O.*), Wöhler (*Ann. Pharm.* 100, 127; *J. B.* 1856, 829); im Basalttuff von Rautenberg in Mähren, v. Reichenbach (*Verh. d. k. k. geol. Reichsanst.* 1859, 53; *J. B.* 1859, 769); bei Pajsberg in Wermland, Igelström (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 25, 21; *J. B.* 1866, 912); am Lake superior, Chapman (*Phil. Mag.* [4] 31, 176; *J. B.* 1866, 913). Ueber angebliches gediegen Blei von Madeira s. die von Nöggerath (*Jahrb. Min.* 1861, 129; *J. B.* 1861, 967) mitgetheilten Beobachtungen von Reiss. — Als Bleioxyd, als Bleihyperoxyd und als Mennige; als kohlens., phosphors., schwefels., selenigs., wolframs., molybdäns., vanadins., chroms., arsens., antimons. Bleioxyd; als Chlorblei, zum Theil mit Bleioxyd, kohlens., phosphors., arsens. Bleioxyd oder mit Jodblei verbunden; so auch als Fluorblei; als Selenblei; als Schwefelblei, theils für sich, theils mit anderen Schwefelmetallen (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelwismuth) vereinigt; als Tellurblei, zum Theil mit anderen Tellurmetallen vereinigt. — In mehreren Mineralwässern, Will (*Ann. Pharm.* 61, 192; *J. B.* 1847 u. 1848, 1015); im Meerwasser und [zu 0,0018 Proc.] in der Asche von Fucusarten, Malaguti, Durocher u. Sarzeaud (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 129; *J. B.* 1849, 612). — Ueber das Vorkommen von Blei im thierischen Organismus Devergie (*Bull. de thérap.* 15, 259. — *Ann. d'hyg. publ.* 1840, Juillet, 180); Orfila (*Ann. d'hyg. publ.* 1839, Janvier, 149); Barse (*Handwörterb. d. Chem.*, *Suppl.* 1850, 561); Legrip (*J. Chim. méd.* [3] 3, 251); Chevallier (*ebendas.* 375); Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 372); Melsens (*ebendas.* 358); Millon (*ebendas.* 508); Cottereau (*J. Chim. méd.* [3] 5, 179); Burin du Buisson (*Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.*, Lyon 1852); Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] 75, 140, 257; 76, 1); Schwarzenbach (*Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg* 7, 19; *Schmidt's Jahrb. d. ges. Med.* 93, 16); Béchamp (*Compt. rend.* 49, 895).

Darstellung im Großen. 1. Das natürliche kohlens. Bleioxyd, so wie künstlich erhaltenes Bleioxyd, z. B. Bleiglätte, werden in einem Schacht- oder in einem Flammofen mit Kohle, oft auch unter Kalkzusatz geschmolzen. — 2. Der Bleiglanz wird entweder a. durch Rösten von einem Theil des Schwefels befreit, worauf man das aus Blei, Bleioxyd, schwefels. Bleioxyd und unzersetztem Schwefelblei bestehende Erz in Flamm- oder Schachtöfen mit Kohle und meist unter Zusatz von Kalk schmelzt, wobei Blei und Schlacken, und dazwischen unzersetztes Schwefelblei, *Bleistein*, erhalten werden, welcher letztere wiederholt geröstet und geschmolzen wird. — b. Oder der ungeröstete Bleiglanz wird mit Eisen, Eisenfrischschlacken oder einem Eisenerz in Schachtöfen verschmolzen, wo man Blei, Schlacken und bleihaltiges Schwefeleisen erhält, welches letztere geröstet und weiter verschmolzen wird (*Niederschlagarbeit*). — Cookson (*London Journ. of Arts.*, Jan. 1855, 40; *J. B.* 1855, 848) verschmelzt den Bleiglanz mit Eisen unter Zusatz von etwas kohlens. Alkali und Kohlenpulver, verwendet das gebildete Schwefeleisen (welches nach dem Zerfallen an feuchter Luft mit Wasser angerührt, geformt und getrocknet wird) wie Schwefelkies zur Erzeugung von schwefliger Säure, und benutzt das hierdurch gebildete, zermahlene und mit Kohlenpulver gemengte Eisenoxyd an Stelle des metallischen Eisens für die Niederschlagarbeit. — Bronac u. Deherrypon (*Armengaud's Génie industr.*, Mars 1860, 159; *J. B.* 1860, 684) behandeln den Bleiglanz mit Eisenschwamm. — 3. Das in den Färbereien als Nebenproduct erhaltene schwefels. Bleioxyd läßt sich nach Schnedermann (*Polyt. Centr.* 1850, 8; *J. B.* 1850, 635) durch Schmelzen mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flußspath in einem Ofen, nach Völckel (*Dingl.* 124, 121; *J. B.* 1852, 777) durch Schmelzen mit Holzkohle in Flammöfen auf metallisches Blei verhütten.

Das aus den Bleierzen erhaltene Blei, *Werkblei*, wird, falls es hinlänglichen Gold- und Silbergehalt hat, auf *Treibheerden* oxydirt, wo Gold und Silber zurückbleiben; das so erhaltene Bleioxyd, *Bleiglätte*, liefert bei der Reduction nach (1), dem *Glättefrischen*, das *Frischblei*. — Silberärmeres Blei wird durch Schmelzen und langsames Erkalten, bis es theilweis erstarrt ist, in einem silberreicheren flüssig bleibenden Antheil und in krystallisch sich ausscheidendes silberärmeres Blei zerlegt, welches letztere man aus der im Erstarren befindlichen Masse als körnigen Krystallbrei

ausschöpft. PATTINSON's *Verfahren.* So läßt sich auch im Blei enthaltenes Kupfer, nicht aber Eisen entfernen. BAKER (*Chem. Gaz.* 1856, 372; *J. B.* 1856, 787). Dagegen geht nach STRENG (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1859, 14, 60, 67) und nach REICH (*J. pr. Chem.* 78, 328; *J. B.* 1859, 201) das Kupfer vorzugsweise in die sich ausscheidenden Bleikrystalle über, nach BAKER (*Phil. Mag.* [4] 23, 534; *J. B.* 1862, 647) ist dieses nur bei höherem Kupfergehalt der Fall; falls derselbe 0,02 Proc. nicht übersteigt, concentrirt sich das Kupfer (so wie das Nickel) mit dem Silber in dem flüssig bleibenden Theil. — Ueber Reinigung von antimonhaltigem Blei s. PONTIFEX u. GLASSFORD (*Dingl.* 136, 147); RICHARDSON (*Chem. News* 8, 164; *J. B.* 1863, 724); von wismuthhaltigem s. PATERA (*Dingl.* 153, 243; *J. B.* 1859, 711); über Verarbeitung von zinkischem Bleiglanz s. GENTELE (*Dingl.* 178, 47; *J. B.* 1865, 757); über Reinigung von Blei, welches Schwefelmetalle und andere Verunreinigungen enthält s. BAKER (*Dingl.* 173, 119; *J. B.* 1864, 747).

Das im Handel vorkommende Blei hält gewöhnlich kleine Mengen von Antimon, Kupfer, Eisen und Silber, seltener Wismuth, Nickel, Zink und Zinn. Vergl. die Analysen von REICH (*J. pr. Chem.* 78, 328; *J. B.* 1859, 201), STRENG (*Berg- u. hüttenmänn. Zeitg.* 1859, 14, 60, 65, 67), FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 8, 164). In einem sehr unreinen käuflichen Blei von krystallischem Bruch und dem spec. Gew. 9,95 fand MACHATTIE (*Chem. News* 10, 193; *J. B.* 1864, 244) 82,75 Proc. Blei, 10,86 Antimon, 5,20 Nickel, 0,86 Eisen und Spuren von Arsen.

Reinigung im Kleinen. 1. Man digerirt in einem Bleikessel gelösten Handelsbleizucker bei 40 bis 50° mit sehr dünnen Bleiblättern, bis alles Kupfer und Silber abgeschieden ist, gießt die filtrirte Lösung in mit Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser, zersetzt das ausgewaschene schwefels. Salz mit einem Gemenge von ²/₃-gesättigtem kohlens. Ammon und Ammon, verwandelt durch vorsichtiges Erhitzen im Platingefäße einen Theil des ausgewaschenen kohlens. Bleioxyds in Oxyd, übergießt das Uebrige mit einer zum Lösen unzureichenden Menge verdünnter Salpetersäure, erhitzt zum Sieden, versetzt nach und nach mit dem Bleioxyd, welches noch vorhandene Spuren von Eisen fällt, filtrirt kochend und gießt die Flüssigkeit in eine Lösung von überschüssigem ²/₃-gesättigtem kohlens. Ammoniak. Das so dargestellte völlig reine kohlens. Salz wird getrocknet und in kleinen Antheilen in einen unglasirten Porzellantiegel eingetragen, welcher reines geschmolzenes Cyankalium enthält. Das noch ein Mal mit Cyankalium umgeschmolzene Metall, welches eine quecksilberähnliche convexe Oberfläche zeigen muß, wird in polirte Gußstahlformen ausgegossen. Enthält das Metall Oxyd oder Schwefelmetall, so fließt es mit nicht convexer Oberfläche. STAS (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 10, 295). — 2. Man stellt aus dem nach (1) dargestellten kohlens. Salze Chlorblei dar, vermengt dieses mit ²/₃ seines Gewichts reinen kohlens. Natrons und trägt das Gemenge in geschmolzenes Cyankalium. Das reducirte Metall wird noch ein Mal mit Cyankalium geschmolzen, bis es die convexe Oberfläche zeigt. STAS. — Auch durch Reduction mit sorgfältig dargestelltem schwarzem Fluß, nachheriges Schmelzen an der Luft, um reducirte Alkalimetalle zu oxydiren, und schließliches mit Cyankalium liefert das reine kohlens. Bleioxyd oder das mit kohlens. Natron vermengte Chlorblei reines Blei. STAS. — 3. Man glüht das durch wiederholte Krystallisation gereinigte salpeters. Bleioxyd im irdenen Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure, und reducirt das Oxyd durch Kohle. — 4. Beim Glühen des oxals. Bleioxyds für sich im verschlossenen Tiegel erhält man kohlenstofffreies Blei. WINKELBLECH. — 5. Man fällt Bleizuckerlösung durch Schwefelsäure (wobei sich zugleich die Essigsäure gewinnen läßt), und glüht das gut ausgewaschene schwefels. Bleioxyd in einem gut verschlossenen Tiegel heftig mit 2 At.

Kohle. BERTHIER. 152 Th. schwefels. Bleioxyd mit 12 Kohlenpulver. — Auch kann man 8 Th. schwefels. Bleioxyd mit 4 Th. Pottasche und 1 Kohle schwächer glühen; oder nach A. WERNER (*J. pr. Chem.* 13, 191) 16 Th. schwefels. Bleioxyd mit 9 Th. Chilisalpeter, 4 Harz und 4 Kohlenpulver, bis die Masse nach dem Verpuffen keine Blasen mehr wirft.

Eigenschaften. Krystallisirt in regelmäßigen Oktaedern. Schon MONGEZ erhielt beim langsamen Erkalten des Bleis vierseitige Pyramiden; BRAUNSDORF (*J. pr. Chem.* 1, 120) erhielt deutliche Oktaeder; und MARX (*Schw.* 57, 193) sah, wenn er größere Mengen geschmolzenes Blei zur Hälfte erstarren ließ, und das noch flüssige nach Durchbrechung der Decke abgoß, das Blei in denselben farrenkrautartigen Gebilden, worin der Salmiak krystallisirt. In derselben Weise wie Zink (III, 3) erhielt STOLBA (*Dingl.* 164, 371; *J. B.* 1859, 201) das Blei in vollkommen ausgebildeten, mit den Spitzen oder Kanten zusammenhängenden Oktaedern krystallisirt. In derselben Form fand es HAUSMANN (*Abhandl. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26) als Hüttenproduct und IHLE (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1858, 123; *J. B.* 1859, 201) in einer Höhlung eines Bleigußstücks. — Bei gewöhnlicher Temperatur durch Biegen zerbrochen, zeigt es einen faserigen weißen Bruch; der des unreinen, insbesondere des Schwefelmetalle enthaltenden, ist körnig. Ein Bleiblock allmählich bis nahe dem Schmelzpunct erhitzt und dann durch Hammerschläge zerbrochen zeigt eine deutlich krystallische, bei reinem Metall unregelmäßig prismatische, bei weniger reinem ins Faserige übergehende Textur. Die Axen der Prismen oder Fasern stehen senkrecht zur Oberfläche. BAKER (*Practical Mechanic's Journal* [2] 9, 7; *J. B.* 1864, 747). — Spec. Gew. 11.3305 KUPFFER, 11,352 BRISSON, HERAPATH, 11,358 MORVEAU, 11,3888 (nach (3) gereinigt) KARSTEN, 11,445 (möglichst rein) BERZELIUS. Das spec. Gewicht nimmt nach MORVEAU, wegen Bildung von Rissen, durch Hämmern eher ab als zu; nur, wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, nimmt sein spec. Gew. von 11,358 auf 11,388 zu. — Spec. Gew. des sehr langsam erkalteten und krystallischen 11,254, des in Wasser gegossenen 11,363, DEVILLE (*Compt. rend.* 40, 769; *J. B.* 1855, 15); des reinen bei 0° (gegen das des Wassers bei 4° als Einheit) 11,370, REICH (*J. pr. Chem.* 78, 328, wo derselbe auch eine Tabelle zur Reduction des bei anderen Temperaturen bestimmten spec. Gew. des Bleis auf die Normalumstände giebt); 11,376 bei 14° HOLZMANN; eines sehr reinen Altenauer pattinsonirten Bleis, welches 0,015 bis 0,02 Proc. Kupfer, 0,02 bis 0,04 Proc. Antimon hielt, im Mittel von 3 Versuchen bei 4° 11,395 (auf die Normalumstände reducirt 11,386). STRENG (*Berg- und hüttenmänn. Ztg.* 1860, 125; *Chem. Centr.* 1860, 670; s. daselbst auch das spec. Gew. anderer weniger reiner Bleisorten). — Das Blei ist weich, sehr zähe, auf Papier schreibend; läßt sich leicht mit dem Messer schneiden, und zu dünnen Platten walzen, aber nicht zu dünnem Draht ausziehen. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird es härter und spröder, weil sich ihm Oxyd beimengt. CORIOLIS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 103). Die Härte des Bleis wird hauptsächlich durch Schwefel, Antimon und Arsen, so wie durch Kupfer und Eisen, wenn diese gleichzeitig und mit Schwefel verbunden vorkommen, hervorgerufen. BAKER. — Das Blei ist bläulichgrau und stark glänzend. Das nach (1) dargestellte ist weit weißer und weicher als das gewöhnliche. STAS. — Es schmilzt bei 262° BIOT, bei 282° NEWTON, bei 312° MORVEAU, bei 322° DALTON, CRIGHTON, bei 325° (später 326°) RUDBERG, bei 334° KUPFFER, 332° PERSON, 334° am Quecksilberthermometer, 326°,2 am Luftthermometer. PERSON. — Es fängt bei heftigem Rothglühen zu dampfen an und kommt beim Weißglühen ins Kochen. Der Verlust durch Verflüchtigung beim Einschmelzen der Erze beträgt nach FALLIZE (*Dingl.* 167, 152; *J. B.* 1862, 647) 6 bis 7 Proc. des ganzen Gehalts. Vergl. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, 412). — Ueber schwammförmiges Blei s. schwefels. Bleioxyd.

Rothes Blei. — Die durch den elektrischen Strom aus einer Lösung von salpeters. Bleioxyd am negativen Pol abgeschiedenen Krystallblätter nehmen bei fortdauernder Wirkung des Stromes nach einigen Stunden zuweilen die Farbe des blanken Kupfers an. Diese rothen Blätter, möglichst von den gewöhnlichen Bleiblättern getrennt und mit Wasser und Weingeist gewaschen, behalten an der Luft rothe Farbe und Glanz und werden nicht von verdünnter Salz- oder Salpetersäure, noch von Alkalien angegriffen. Sie lösen sich in heißer Salpetersäure, indem noch das letzte Blättchen kupferroth bleibt. Mit Wasser befeuchtet bilden sie leicht Bleioxydhydrat; im Wasserstoff schmelzen sie erst über 200° zu gewöhnlichem Blei, mit Eisenchlorid übergossen werden sie bleigrau. Sie widerstehen der Salpetersäure und dem Wasser bei Luftzutritt länger als das Blei, welches sie bedecken. Selbst die dünnsten Häutchen sind völlig undurchsichtig. Vielleicht eine Allotropie des Bleis, vielleicht ein Bleiwasserstoff. Wöhler (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 135; *J. B.* 1862, 173). Nach Stolba (*J. pr. Chem.* 94, 113; *J. B.* 1865, 241) wahrscheinlich eine dünne Oxydschicht.

Das Blei ist zwei- und vierwerthig. — Atomgewicht = 207. — Stas (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [2] 10, 298; *J. B.* 1860, 3) fand für O = 16, N = 14,044, im Mittel von 10 Versuchen, wo Er reines Blei in salpeters. Bleioxyd verwandelte, 206,918; im Mittel von 6 Versuchen, wo Er das so dargestellte salpeters. Bleioxyd in schwefels. verwandelte, für O = 16, S = 32,074, 206,934. Frühere Versuche von Marignac (*N. Arch. phys. nat.* 1, 209; *J. B.* 1858, 185), welcher die zur Zersetzung von Chlorblei nöthige Menge Silber bestimmte, ergaben im Mittel von 4 Bestimmungen 207,04. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 6) fand in gleicher Weise 207,10. Berzelius hatte schon 1818 207,12 gefunden, später (*Pogg.* 19, 300 u. *Lehrb.* 5. Aufl. 3, 1187) durch Versuche, wo Er den Sauerstoffgehalt des Bleioxyds durch Reduction mit Wasserstoff bestimmte, im Mittel 207,16. Turner (*Ann. Pharm.* 13, 14) fand 207,22, Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* 34, 105) 207,30.

Verbindungen des Bleis.

Blei und Sauerstoff.

A. *Bleisuboxyd?* Pb^2O. — Bleibt beim behutsamen Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bei abgehaltener Luft, Dulong (*Schw.* 17, 229), Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 54, 264; *J. pr. Chem.* 2, 162), Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 79, 108; *J. pr. Chem.* 25, 486). Man darf nur auf 300° erhitzen, so lange sich Gas entwickelt, welches fortwährend 1 Maß Kohlenoxyd auf 3 Kohlensäure hält; nur, wenn man zuletzt, um die Zersetzung zu beendigen, etwas stärker erhitzt, nimmt das Verhältniß der Kohlensäure etwas zu. Pelouze. Erst nach völligem Erkalten wird das Suboxyd herausgenommen. — Es ist ein bald mattes, bald sammtartig glänzendes schwarzes Pulver. Pelouze. Dasselbe hält kein metallisches Blei, denn Quecksilber entzieht ihm dieses weder trocken, noch unter Wasser. Boussingault. Pelouze. Auch hält es kein gelbes Bleioxyd, da Zuckerlösung beim Kochen mit dem Suboxyd kein Bleioxyd aufnimmt. Pelouze. Erhitzt man aber das Suboxyd bei abgehaltener Luft bis zum dunklen Glühen, so zerfällt es in ein grünlichgelbes Gemenge von Blei und gelbem Oxyd. Boussingault. Pelouze. Quecksilber zieht jetzt Blei aus, und kochende Zuckerlösung oder verdünnte Essigsäure lassen das Blei als ein Netz, welches, zwischen den Fingern zusammengedrückt, eine metallglänzende, dichte Masse bildet. Pelouze. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt zu 103,6 Proc., Boussingault, zu 103,6 bis 103,7, Pelouze, gelbem Oxyd (Rechn. 103,72). Verdünnte Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, sowie wässrige Alkalien, zersetzen das Suboxyd in gelbes Oxyd, mit dem sie sich vereinigen, und in sehr vertheiltes Blei. Boussingault. Pelouze. Eben so wirkt eine kalte Lösung des salpeters. Bleioxyds; eine erhitzte dagegen nimmt das ganze Suboxyd auf unter Bildung von basisch-salpetrigs. Bleioxyd. Pelouze. — Das Suboxyd, mit Wasser befeuchtet, nimmt aus der Luft rasch und unter Wärmeentwicklung Sauerstoff auf, weißes Bleioxydhydrat bildend. Boussingault. Pelouze. (Ein Gemenge von feinvertheiltem Blei und Bleiglätte thut dieses nicht. Pelouze.) — Winkelblech erhielt beim Erhitzen des oxals. Bleioxyds ein grauschwarzes Pulver, welches höchstens 1 Proc. Sauerstoff hielt, und welchem Quecksilber Blei entzog, also ein Gemenge von Blei und wenig gelbem

Oxyd. Pelouze leitet dieses abweichende Ergebniß von der zu starken Hitze ab, welche Winkelblech anwandte. — Die graue Haut, mit welcher sich an der Luft nicht bis zum Schmelzen erhitztes Blei überzieht, betrachtet Berzelius ebenfalls als Suboxyd. — Schwammiges, wenig gepreßtes, mit einem öligen Tuche abgewischtes Blei (s. schwefels. Bleioxyd) wurde nach 10 Minuten von selbst so heiß, daß es nicht mehr in der Hand gehalten werden konnte. Es war dadurch zerreiblich geworden, Quecksilber löste daraus nichts auf und beim Erhitzen in einer Glasröhre zerfiel es in gelbes Bleioxyd und metallisches Blei. Bolley (*Dingl.* 116, 358).

B. *Bleioxyd.* PbO. — *Gelbes Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot.* — Findet sich natürlich zu Zomelahuacan in Veracruz. Nöggerath (*Deutsche geol. Ges.* 6, 675; *J. B.* 1855, 916). Pugh (*Ann. Pharm.* 100, 128; *J. B.* 1856, 838). Frühere Angaben von natürlicher Bleiglätte, welche Nöggerath zusammenstellt, sind nach Ihm alle mehr oder weniger unsicher. Als Hüttenproduct wurde Bleiglätte beobachtet von Mitscherlich (*Pogg.* 49, 403; *J. pr. Chem.* 19, 451), Marx (*J. pr. Chem.* 3, 217), Sandberger (*Jahrb. d. nassau. Ver. f. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 751), Grailich (*Wien. Akad. Ber.* 28, 282; *J. B.* 1858, 186).

Bildung. 1. Blei, an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt mit weißem Lichte zu diesem Oxyd; *Bleiblumen, Flores Plumbi.* — Das aus fein krystallischem Bleioxyd bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas in zarten Metallflimmern reducirte Blei, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Glühen zu Oxyd. Winkelblech. — Das Blei, an der Luft geschmolzen, überzieht sich mit einer grauen Haut, und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in *Bleiasche*, ein gelbgraues pulvriges Gemenge von metallischem Blei und gelbem Oxyd, welches bei längerem Erhitzen an der Luft gänzlich in dieses übergeht. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur behält das Blei an trockner Luft seinen Glanz; an feuchter wird es matt, mit erst gelbbrauner, dann blauer, dann grauer Färbung. v. Bonsdorff (*Pogg.* 41, 305). Unter Wasser bildet das Blei an der Luft Bleioxydhydrat, von welchem sich ein Theil in Wasser löst, und welches durch die Kohlensäure der Luft in gewässertes halb-kohlens. Bleioxyd verwandelt wird. S. wässriges Bleioxydhydrat (III, 211). — 3. Das Blei zersetzt den Wasserdampf in der Weißglühhitze und verwandelt sich in Bleioxyd. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 363). In der Rothglühhitze zersetzt es das Wasser nicht. Bonsdorff. Vergl. oben Stolba. — 4. Mit Salpetersäure und mit erhitztem Vitriolöl liefert es ein Bleioxydsalz. Das Blei zersetzt selbst beim Sieden nicht das mit Schwefelsäure versetzte Wasser. Bonsdorff. — Beim Kochen von Blei mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich zuerst Wasserstoff, dann findet eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung statt, hierauf sublimirt etwas Schwefel, zuletzt wird schweflige Säure gebildet. Thomsen (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* (5) 3). Das Resultat wurde durch die thermochemische Theorie vorausgesehen. — Blei, mit Kupfer in Berührung, giebt mit 20-proc. Schwefelsäure keine Spur Wasserstoff. Stolba (*J. pr. Chem.* 94, 113; *J. B.* 1865, 241). — Von concentrirter Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur das Blei um so stärker angegriffen, je reiner es ist. Aus 1 Quadratmeter reinem Blei lösten nach Verlauf von 10 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur 16 Liter Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. 201,7 Grm., von 1,705 spec. Gew. 19,70 Grm., von 1,600 spec. Gew. 16,20 Grm., von 1,526 spec. Gew. 6,84 Grm. Calvert u. Johnson (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 66; *J. B.* 1863, 241). — Mit kochender Salzsäure entwickelt das Blei Wasserstoff. Bonsdorff. Salzsäure von spec. Gew. 1,2 entwickelt mit reinem Blei schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, reichlicher beim Erwärmen oder mit dem fein zertheilten Metall, und, namentlich anfangs, in Berührung mit Kupfer. Stolba.

Darstellung im Großen. 1. Das *Massicot* wird erhalten, indem man Blei auf einem flachen Heerde unter beständigem Abziehen der sich bildenden Oxydhaut so lange bis zum sehr schwachen Glühen erhitzt, bis die anfangs

erhaltene Bleiasche größtentheils in das gelbe Oxyd verwandelt ist, worauf man dasselbe von dem noch übrigen Metall durch Mahlen und Schlämmen trennt. — 2. Die *Bleiglätte* erhält man gelegentlich beim Abtreiben des Gold und Silber haltenden Werkbleis, wo das erzeugte, meistens mit Kieselerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd und -Oxydul, Antimonoxyd und andern Oxyden verunreinigte Bleioxyd zum Schmelzen kommt, und zu einer schuppigen, glänzenden, bald mehr gelblichen, *Silberglätte*, *Argyritis*, bald mehr röthlichen, *Goldglätte*, *Chrysitis*, Masse erstarrt. — Den Unterschied zwischen gelber und rother Glätte sucht LEBLANC (*N. J. Pharm.* 8, 181; *Berz. J. B.* 26, 193) in einer Verschiedenheit der Structur, da beide Abänderungen durch geeignetes Reguliren der Temperatur und der Abkühlung dargestellt werden können; die rothe Abänderung ist specifisch leichter als die gelbe und wird am reichlichsten bei langsamer Abkühlung erhalten. — Durch Digestion der geschlämmten Bleiglätte mit wässrigem kohlens. Ammoniak läßt sich ihr alles Kupferoxyd entziehen. BISCHOF (*Schw.* 64, 65). — Das Antimonoxyd bleibt beim Auflösen der Glätte in kochender Salpetersäure zurück, und läßt sich dann in Salzsäure lösen. ANTHON (*Repert.* 58, 387).

Darstellung im Kleinen. Durch gelindes Glühen des krystallisirten salpeters. Bleioxyds in einem mit einem Brei von basisch-salpeters. Bleioxyd ausgestrichenen Platintiegel, BERZELIUS, oder des (nach Reinigung des Bleis (1) dargestellten) ganz reinen Bleiweißes, oder des oxals. Bleioxyds bei Luftzutritt.

Eigenschaften. Es ist krystallisches und amorphes Bleioxyd zu unterscheiden. Ersteres ist rhombisch. Nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 49, 403) krystallisirt es auf trockenem wie auf nassem Wege in rhombischen Oktaedern. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie* 30) beobachtete auf Ofenbruch Oktaeder mit einer Kante von 112°20′, einer zweiten nahezu gleichen und einer dritten von 98°30′—45′. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 114, 612; *J. B.* 1861, 279) fand an Krystallen, die nach (2) dargestellt waren, rhombische Tafeln, gebildet durch $\infty P\bar{\infty}$, deren Ränder durch drei untereinander eine Zone bildende Oktaeder P, $P\frac{5}{4}$, $P\frac{3}{2}$ zugeschärft werden. — $\infty P\bar{\infty} : P = 136°10'$; $\infty P\bar{\infty} : P\frac{5}{4} = 129°48'$; $\infty P\bar{\infty} : P\frac{3}{2} = 124°47'$. Andere Krystalle zeigten außerdem noch 0P, ein Makrodoma und zwei ebenfalls nicht vollständig beobachtete Oktaeder. Die Pyramide $P\frac{5}{4}$ stimmt in ihren Winkeln einigermaßen mit der von RAMMELSBERG beobachteten überein. GRAILICH (*Wien. Akad. Ber.* 28, 282; *J. B.* 1861, 279) fand auf Harzer Glätte Streifungen von 97 und 83° und gerade Abstumpfung des spitzen Winkels. Wenn MARX, BEUDANT, BECQUEREL früher Würfel, Rhombendodekaeder u. dergl. beobachtet zu haben glauben, so hat HAUSMANN (*Göttinger Nachr.* 1855, 40; *J. B.* 1855, 397) darauf aufmerksam gemacht, daß solches Aggregate rhombischer Krystallformen sein mögen. — Das Bleioxyd läßt sich nach folgenden Weisen krystallisch erhalten: 1. Durch ruhiges Abkühlen nach dem Schmelzen. Die rascher abgekühlte Bleiglätte gesteht zu einer aus Krystallschuppen bestehenden Masse; aber der auf dem Treibheerde bleibende Theil krystallisirt zuweilen. — Bleiweiß, auf Kupferblech, oder einer andern nicht reducirenden Unterlage durch die Löthrohrspitze geschmolzen, krystallisirt beim Erkalten schuppig, doch schießen meist aus dem Innern Krystalle hervor, in der Hitze hyacinthroth, dann schwefelgelb und durchscheinend, nach völligem Erkalten undurchsichtig und matt. Dieses Umschmelzen und Krystallisiren läßt sich oft wiederholen. MARX (*J. pr. Chem.* 3, 217). — 2. Durch Schmelzen mit Kalihydrat. Schmelzt man 1 Th. Bleioxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat im Silbertiegel bei anfangender Glühhitze kürzere Zeit, und zieht mit Wasser aus, so bleibt das Bleioxyd in Würfeln und quadratischen Tafeln. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). Vgl. oben. — Durch Schmelzen mit Natronhydrat erhält man ein amorphes Oxyd. S. unten. — 3. Durch Behandlung von Bleioxyd mit Kali- oder Natronlauge. Aus der heiß gesättigten und den Winter

hindurch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassenen Lösung des Bleioxyds in Natronlauge krystallisirt Bleioxyd in weißen, durchscheinenden Rhombendodekaedern, Houton-Labillardière (*J. Pharm.* 3, 335), in Rhombenoktaedern mit denselben Winkeln, wie die beim Schmelzen erhaltenen. Mitscherlich. Sättigt man kochende conc. Kalilauge mit Bleioxyd, so liefert sie beim Erkalten gelbe Schuppen, denen der Bleiglätte ähnlich; ist die Lauge weniger mit Bleioxyd gesättigt, oder hat sie den Ueberschuß desselben in Schuppen abgesetzt, so entstehen erst nach völligem Abkühlen rothe Schuppen, völlig in verdünnter Essigsäure löslich, also frei von Mennige; erhitzt man sie jedoch, so werden sie beim Erkalten gelb. Daher giebt es auch manche rothe Glätte, welche ganz frei von Mennige und Kupferoxydul ist. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 451). — Kochende Natronlauge von 40 bis 41° B. mit Bleioxydhydrat gesättigt, liefert beim Erkalten rosenrothe Würfel von Bleioxyd. Dieselben geben ein pomeranzengelbes Pulver, dem der Bleiglätte ähnlich; sie werden bei ungefähr 400° schwarz, nehmen an Volum zu, verknistern unter Verlust von 0,1 Proc. Wasser, und färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, bei dunklem Glühen schwefelgelb. Im noch rothen Zustande lösen sie sich sehr schwer in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure. Calvert. — Kocht man Bleioxydhydrat mit weniger wässrigem Alkali, als zur Lösung nöthig ist, so verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil in wasserfreies krystallisches Oxyd; die erhaltene Lösung liefert beim Abdampfen andere Krystalle des wasserfreien Oxyds, von ersteren durch leichtere Löslichkeit in, selbst verdünnten, Alkalien unterschieden. Fremy (*J. Pharm.* [3] 3, 30). — 4. Durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Alkali. Bleizuckerlösung, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, liefert im Sonnenlicht nach einigen Tagen olivengrüne, sehr harte Krystalle von wasserfreiem Oxyd. Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 339). Behrens (*N. J. Pharm.* 4, 18) übersättigt die Bleizuckerlösung mit so viel Ammoniak, daß sich der Niederschlag wieder löst, filtrirt vom etwa entstandenen kohlens. Bleioxyd ab, und läßt auf das Filtrat in einer verschlossenen Flasche das Sonnenlicht wirken. Nach einigen Stunden entstehen durchsichtige Krystalle, anfangs farblos, dann gelblich und gelbgrau. Ihr Pulver ist weiß, wird aber bei längerem Reiben dunkelbraunroth. — 4 Maß bei 30° gesättigte wässrige Bleizuckerlösung, mit 100 Maß kochendem Wasser, dann mit 45 Maß wässrigem Ammoniak gemischt, setzen in 1/2 Minute viele sehr zarte, gelbweiße, silberglänzende, zu Büscheln vereinigte rhomboidale Blättchen ab. Dieselben verlieren beim Glühen kein Wasser und bleiben durchsichtig. Man erhält sie ohne Beimengung von Hydrat, wenn man 100 Maß bei 15 bis 16° gesättigte Lösung vom krystallischen drittel-essigs. Bleioxyd (IV, 643) mit 50 Maß Wasser zum Kochen erhitzt, hierzu ein Gemisch von 20 Maß Wasser, welches 80° hat, und 30 Maß wässrigem Ammoniak fügt, und das Gemenge im Wasserbade erhitzt. In einer Minute scheiden sich die Krystalle des Oxyds ab, frei von Hydrat, welches wegen der höheren Temperatur nicht sogleich, sondern erst beim weiteren Abkühlen entsteht. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 66, 51. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 302; *J. B.* 1866, 234). — Mischt man kochend die Lösungen von 2 At. Bleizucker und 3 At. Kali in der zehnfachen Wassermenge, so erhält man das Oxyd in zarten, metallglänzenden, rothgelben Flimmern. Winkelblech. — Trägt man in siedende Aetznatronlauge von 1,25 spec. Gew. schwefels. Bleioxyd ein, so erhält man blaßgelbrothe, äußerst feine Krystallschuppen von Bleioxyd; eine concentrirtere Lauge giebt etwas größere dunkelrothe Krystalle. Wichmann (*Polyt. Centr.* 1860, 411). — Wenn man zu starkem Kalkwasser, auf 88° erhitzt, unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung tröpfelt, bis sich Krystallschuppen zeigen, dann noch etwas mehr, so vermehren sich die Schuppen beim Erkalten rasch; nach dem Trocknen sind sie gelbweiß, silberglänzend, wie Talk anzufühlen, röthen sich zwar beim Glühen, ohne Gewichtsverlust, zeigen aber nach dem Erkalten die vorige Farbe, Form und Glanz. Brendecke (*Repert.* 55, 318). — 5. Durch Zusammenstellen von Blei mit Wasser und Luft. Auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Bleigefäßes bilden sich zuerst weiße Flocken von gewässertem halb-kohlens. Bleioxyd, dann glänzende graue Krystalle von wasserfreiem Oxyd, theils schuppig, dem Glimmer ähnlich, theils in Rhombendodekaedern, mit Würfelflächen. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und orange, ohne an Glanz und an Gewicht zu verlieren. Yorke (*Phil. Mag. J.* 5, 82). — 6. Auf mit Kupferdraht umwundenem Blei in einer Lösung von Kieselsäure oder Thonerde in Kali oder Natron bilden sich grünliche, durchsichtige Krystalle von was-

serfreiem Bleioxyd, wahrscheinlich von einem geraden rhombischen Prisma sich ableitend. Becquerel (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7).

Im amorphen Zustande erhält man das Bleioxyd durch Eintragen von Bleioxydhydrat in schmelzendes Natronhydrat und Waschen mit Wasser. So auch durch Sättigen von Kalilauge von 1,48 spec. Gew. mit Bleioxydhydrat. Es ist weit leichter löslich in Säuren als das krystallische. Calvert (*Compt. rend.* 16, 1361).

Gewöhnlich stellt sich das Bleioxyd als ein bald citronen-, bald röthlichgelbes Pulver dar. Wohl als das Pulver des Oxyds in seinem krystallischen Zustande zu betrachten. Es färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth. Sein spec. Gew. beträgt 9,2092 Karsten, 9,277 Herapath, 9,361 Filhol, 9,363 bei 3°,9 Playfair u. Joule; nach dem Schmelzen 9,50 P. Boullay. Spec. Gew. eines als Hüttenproduct krystallisirten 8,02 Grailich, des natürlichen von Mexico 7,83 bis 7,98. Pugh. — Schmilzt beim Rothglühen und gesteht beim Erkalten zu einer aus Krystallschuppen bestehenden Masse, und zwar nach Marx unter Ausdehnung. Nur bei Gehalt an Kieselerde gesteht das Bleioxyd beim Erkalten zu einem Glase. Fuchs (*Schw.* 67, 429). Eine Spur Kieselerde, zum geschmolzenen Bleioxyd gefügt, macht es glasig. Biewend (*J. pr. Chem.* 23, 250). Eben so wirkt das Schmelzen im irdenen Tiegel. Das Glas hat 8,01 spec. Gew., Le Royer u. Dumas; es ist durchsichtig und gelb, oder bei Gegenwart von metallischem Blei [oder Suboxyd?] grün. Proust. Das Bleioxyd verflüchtigt sich in der Weißglühhitze, nach Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 55, 414) nicht so leicht, wie das metallische Blei. — Das Bleioxyd bläut nach Brendecke geröthetes Lackmus. Ueber das Absorptionsvermögen des Bleioxyds für Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft s. Rentzsch's und Förster's Versuche (*J. pr. Chem.* 81, 180; 82, 317).

Zersetzungen. 1. Durch Kohle (sehr leicht unter Aufschäumen auf der Kohle vor dem Löthrohr), durch Kohlenoxyd und durch Wasserstoff in schwacher Glühhitze zu Metall. Das krystallische Oxyd, durch heißes Fällen von Bleizucker mit Kali erhalten, wird nicht weit über 100° durch Kohlenoxyd oder Wasserstoff reducirt. Winkelblech. Bleiglätte wird bei 310 bis 311° durch Wasserstoff zu Metall reducirt. W. Müller (*Pogg.* 136, 51). Wasserstoff erzeugt zuerst dunkelgraues Suboxyd, dann bei gelindem Glühen Blei. Berzelius. Die Reduction des Bleioxyds bei heftigem Glühen in Tiegeln (*N. Gehl.* 4, 98) ist vom eingedrungenen Kohlenoxyd abzuleiten. — Durch Kalium und Natrium etwas über dem Schmelzpuncte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung, zu Metall. Durch Antimon zu Metall. Durch Cyankalium zu cyans. Kali und Metall. Liebig. — 2. Durch Erhitzen mit Schwefel in schweflige Säure und ein Gemisch von Bleioxyd und Schwefelblei. — 3. Durch wässriges Chlor in Bleihyperoxyd und in Chlorblei. $2PbO + Cl^2 = PbO^2 + PbCl^2$. Eben so durch Brom. Löwig. Durch Erhitzen in trocknem Chlor sehr leicht und vollständig in Chlorblei. Weber (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). — 4. Bleioxyd, im Ueberschuß mit Schwefelmetallen zusammengeschmolzen, zerstört sie theils unter Bildung von schwefels. Salz, wie bei Barium, theils unter Verflüchtigung von schwefliger Säure, wie bei den schweren Metallen; entweder vereinigt sich das Metall des Schwefelmetalls mit dem Blei, oder es schmilzt als Oxyd mit einem Theil des Bleioxyds zusammen, während sich reines Blei abscheidet; bei weniger Bleioxyd entsteht neben dem Blei auch Schwefelblei, und es bleibt ein Theil des andern Schwefelmetalls unzersetzt, welches mit dem erzeugten Metalloxyd und mit dem übrigen Bleioxyd zu einer Schlacke oder einem Glase zusammenschmilzt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 244, wo viele Versuche dieser Art sich finden).

			Berthier.	Döbereiner.	Vauquelin.	J. Davy.	Berzelius.	Bucholz.
Pb	207	92,82	93,3	93,02	93	92,85	92,828	92,59
O	16	7,18	6,7	6,98	7	7,15	7,172	7,41
PbO	223	100,00	100,0	100,00	100	100,00	100,000	100,00

Pugh fand in natürlicher Bleiglätte aus Mexico 92,40 Proc. PbO, 1,38 CO^2, 4,85 Fe^2O^3, 0,14 SiO^2, 1,23 S und Verlust.

C. *Bleioxydhydrat.* — 1. Blankes Blei, der Wirkung von reinem Wasser und kohlensäurefreier Luft ausgesetzt, bildet weiße Flocken von Bleioxydhydrat. Bonsdorff. — 2. Man tröpfelt Bleizuckerlösung in überschüssiges Ammoniak, bis der Niederschlag bleibend wird, wäscht aus und trocknet bei gelinder Wärme. Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 338). Auch dient drittel-essigs. Bleioxyd. Der Niederschlag ist bei abgehaltener Luft zu waschen und im Vacuum bei 15° zu trocknen. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 66, 49; *J. pr. Chem.* 12, 484). — 3. Man vermischt 100 Maß der bei 15 bis 16° gesättigten Lösung des krystallisirten drittel-essigs. Bleioxyds mit 50 Maß ausgekochten und erkalteten Wassers und mit einer Mischung von 20 Maß Ammoniak und 30 Maß ausgekochten Wassers in einer zu verschließenden Flasche. Es bilden sich bei 20 bis 25° glänzende, das Licht stark brechende Oktaeder. Payen (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 302; *J. B.* 1866, 234). — 4. Man fällt Bleizucker oder ein anderes Bleisalz durch Kali oder Natron. Mitscherlich. Mulder (*J. pr. Chem.* 19, 79) kocht den Niederschlag nach dem Abgießen der Flüssigkeit noch längere Zeit mit Kali, und trocknet bei 100°. — Nach Winkelblech fällt selbst überschüssiges Kali, auch in der Wärme, aus salpeters. oder essigs. Bleioxyd kein Hydrat, sondern ein basisches Salz. — Das Bleioxydhydrat ist ein weißes Pulver. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht (2) aus wasserhellen vierseitigen Säulen, oder, bei der Fällung aus drittel-essigsaurem Bleioxyd, aus Sternchen, durch Vereinigung von vier Oktaedern gebildet; (3) aus regelmäßigen Oktaedern. Payen. — Das Hydrat bläut geröthetes Lackmuspapier. Berzelius (*Pogg.* 25, 396). Es behält noch etwas über 100° sein Wasser und seine Farbe. Mitscherlich. Bei 130° fängt es an, sein Wasser zu verlieren, was bei 145° völlig entweicht, ganz frei von Essigsäure, und läßt reines Oxyd. Payen (*J. pr. Chem.* 17, 197). Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es entwässert. Böttger.

			Tünnermann. (2)	Mitscherlich (4).	Payen. (3)	Mulder. (4)
3 PbO	669	97,38	96,07	96,5	97,35	97,31
H^2O	18	2,62	3,93	3,5	2,65	2,69
$3PbO,H^2O$	687	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

Schaffner (*Ann. Pharm.* 51, 175) erhielt beim Fällen von essigs. Bleioxyd mit Kali ein Oxydhydrat, welches 96,40 Bleioxyd und 3,60 Wasser enthielt (Rechn. für $2PbO,H^2O$ = 96,12 und 3,88).

Wässriges Bleioxydhydrat. — 1. Blankes Blei, mit Wasser und kohlensäurefreier Luft in Berührung, liefert eine Lösung von Bleioxyd, welche Lackmus bläut, Curcuma schwach röthet, durch Schwefelwasserstoff gebräunt und durch Schwefelsäure und mehrere Salze weiß gefällt wird. — Ausgekochtes Wasser löst bei abgehaltener Luft kein Blei; mit Luft geschütteltes nimmt schon in 2 Stunden einen Gehalt von 0,01 bis 0,008 Proc. Bleioxyd an. Auch reineres Quellwasser, welches in 2 Pfund nur 1¾ Gran Salze und keine Kohlensäure hält, durch eine 150 Fuß lange Bleiröhre geleitet, löst so viel Blei auf, daß es sich mit Schwefelwasserstoff bräunt. Ist ein blanker eiserner Nagel durch eine Bleiplatte getrieben, so bildet sich auf ihr in lufthaltendem Wasser viel weiße krystallische

Substanz, das Wasser beladet sich mit Bleioxyd; der Nagel rostet nahe am Blei gar nicht, und entfernter davon viel weniger, als ein anderer Nagel, für sich in lufthaltendes Wasser gebracht. Ph. Yorke (*Phil. Mag. J.* 5, 82; Ausz. *Pogg.* 33, 110). — Destillirtes Wasser, mit Bleispänen und kohlensäurefreier Luft in einer verschlossenen Flasche ruhig hingestellt, bildet weiße Flocken von Bleioxydhydrat und löst 1/70000 Bleioxyd; es reagirt alkalisch (nicht nach Wetzlar) und trübt sich an freier Luft durch Bildung (von Hydrat, Wetzlar) von gewässertem basisch-kohlens. Bleioxyd, welches bei beschränktem Luftzutritt in seidenglänzenden Blättern erhalten wird. Bonsdorff (*Pogg.* 41, 305). Vergl. kohlens. Bleioxyd. Auf frischen Schnittflächen von Blei entsteht unter Wasser eine seidenglänzende Vegetation, nach deren Entfernung sich das Blei krystallisch moirirt zeigt. Bei halbstündigem Schütteln von Wasser mit Bleispänen und kohlensäurefreier Luft entsteht kein Hydrat, sondern die Bleispäne zeigen sich mit Suboxyd bedeckt, auf welches lufthaltiges Wasser selbst bei Gegenwart von Kohlensäure keine Wirkung mehr ausübt. Bonsdorff. — Um Blei gewundener Platindraht beschleunigt die Oxydation. Fischer (*Kastn. Arch.* 17, 382). Blei mit Zinn gelöthet wird sehr wenig angegriffen, Pettenkofer (*Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1864, 682; *Chem. Centr.* 1865, 892), es wird sehr rasch angegriffen, Otto (*Lehrb.*, 3. Aufl., 2, 3. Abth., 312), Smith (*Pharm. J. Trans.* [2] 3, 283; *Chem. Centr.* 1861, 943). Schon corrodirtes Blei wird stärker als solches mit reiner metallischer Oberfläche zerfressen, Smith (*Chem. Soc. Q. J.* 4, 123; *J. B.* 1851, 662), die Wirkung ist schneller, wenn das Blei abwechselnd mit Luft und Wasser in Berührung ist. Smith. Pettenkofer. — Kleine Mengen von Kohlensäure und verschiedenen Salzen hindern die Lösung von Bleioxyd oder machen sie viel geringer. — Dieses fand zuerst Morveau. Im Folgenden sind die Angaben über die Wirkung verschiedener Stoffe zusammengestellt: 1 Maß Wasser mit 2/3 M. Kohlensäure beladen, löst nur eine Spur Bleioxyd, durch Schwefelwasserstoff erkennbar, und das Blei bleibt ganz blank. Vergl. III, 220 und 221. Quellwasser, welches in 10 Pfund 1,21 Gran Chlornatrium und Chlorcalcium nebst 6,4 Gran in Kohlensäure gelöstem kohlens. Kalk hält, löst kein Blei auf. Yorke. Beträgt die Menge der Salze mehr als 1/8000 vom Wasser und sind es vorzüglich kohlens., so können Bleiröhren zu Leitungen angewandt werden. Christison (*Phil. Mag. J.* 21, 158). Nicht zu viel Kohlensäure verringert die Auflöslichkeit des Bleis, kohlens. Kalk in Kohlensäure gelöst vermindert sie am entschiedensten. Wasser von 3° Härte nach Clarke (*J. B.* 1850, 608) nimmt nicht so viel Blei auf, daß es schädlich wird. Graham, Miller u. Hofmann (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 375; *J. B.* 1851, 651). Lösliche kohlens. Salze befördern die Löslichkeit, Nevins (*Pharm. J. Trans.* 10, 395; *Chem. Centr.* 1851, 608); so besonders kohlens. Ammoniak, Böttger (*Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M.* 1865 u. 1866, 58; *J. B.* 1866, 232), kohlens. Alkali. Kersting (*Dingl.* 169, 183; *J. B.* 1863, 240). — Gegenwart von Schwefelsäure verringert die Löslichkeit des Bleis. Horsford (*Chem. Gaz.* 1849, 297; *J. B.* 1849, 629). Wasser, welches schwefels. Kali hält, nimmt nur eine Spur Blei auf. Wetzlar (*Schw.* 54, 324). Schwefels. Salze verringern die Wirkung nach Christison, nicht nach Graham, Miller u. Hofmann. Schwefels. Kalk schützt das Blei; in Gegenwart von viel schwefels. Magnesia wird es stark angegriffen. Nevins. — Bei Gehalt an Kochsalz nimmt das Wasser nur eine Spur Blei auf. Wetzlar. 1/4000 Chlormetall im Wasser ist nicht hinreichend, um die Lösung des Bleis zu verhindern. Christison. Gegenwart von Chlormetallen erhöht die Löslichkeit. Graham. Miller u. Hofmann. Nevins. Reichelt (*N. Jahrb. pr. Pharm.* 21, 150; *J. B.* 1864, 748). — In Wasser, welches eine Spur von Salpeter hält, bekommt das Blei nur einzelne Flecke und läuft bei größerem Salzgehalt nur wenig an. Wetzlar. Salpeters. Salze hindern nur bei großer Menge die weiße Trübung. Bonsdorff. Sie erhöhen die Wirkung. Graham. Miller u. Hofmann. Noad (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 20; *J. B.* 1851, 661). Sie sind ohne wesentlichen Einfluß. Kersting. — Je nach seiner Beschaffenheit erzeugt Wasser auf Blei zweierlei Ueberzüge: entweder ein absolut unlösliches Suboxyd oder eine Verbindung von Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. Horsford. Langlois (*J. Pharm.* [4] 2, 320; *J. B.* 1865, 833). Die letztere löst sich in 7000 bis 10000 Th. Wasser, die Auflöslichkeit wird jedoch durch vorhandene Schwefelsäure, Eisenoxyd und organische Materie wieder aufgehoben. Horsford. Nach Graham, Miller u. Hofmann und nach Noad erhöht dagegen Gegenwart von sich zersetzender organischer Substanz die Angreifbarkeit des Bleis be-

sonders stark, und zwar nach Medlock (*J. pr. Chem.* 73, 277), durch Bildung von Ammoniak und salpetrigs. Ammoniak. — Vergl. auch: *Elsner's chem.-techn. Mitth.* 1854 bis 1856, 24; Faraday (*Rep. chim. appliquée* 1, 498); Lindsay (*Edinb. New Phil. J.*, April 1859); Stefanelli (*Il Tempo* 2, 343; *Zeitschr. Chem.* 1860, 33); Calvert (*Pharm. J. Trans.* [2] 3, 283; *Chem. Centr.* 1861, 943); Varrentrapp (*Dingl.* 175, 286; *J. B.* 1865, 833); Stalmann (*Dingl.* 180, 366; *J. B.* 1866, 229). — Bei 24-stündiger Berührung von 10 Pfund Wasser mit Bleiröhren wurden gelöst in Granen: von destillirtem Wasser mit 1 Proc. kohlens. Natron 0,38; von Dünawasser 0,19; von Kanalwasser 0,15; von destillirtem Wasser mit 1 Proc. salpeters. Ammoniak 0,15; von hartem Brunnenwasser 0,04; von destillirtem Wasser mit 1 Proc. salpeters. Kali 0,01. Kersting. — Von 1 Quadratmeter Blei lösten bei achtwöchentlicher Berührung 200 Liter Manchester Trinkwasser 2,094 Grm., Brunnenwasser 1,477, lufthaltendes destillirtes Wasser 110,003, luftfreies 1,829, Meerwasser 0,038 Grm. Calvert u. Johnson (*Chem. News* 11, 171; *J. B.* 1865, 774). — Beim Kochen von wenigstens 10 bis 20 Grm. granulirtem Blei mit reinem Wasser entwickelt sich anhaltend eine kleine Menge Wasserstoff (1 bis 2 Ccm. nach 10 Minuten); die Flüssigkeit trübt sich durch Bildung von Bleioxydhydrat und reagirt stark alkalisch. Stolba (*J. pr. Chem.* 94, 113; *J. B.* 1865, 241). — Wasserdampf mit Luft und Kohlensäure wirkt sehr energisch auf reines Blei; ein Gehalt an Zinn vermindert die Wirkung rasch, 10 Proc. Zinn zu 0,3 bis 0,4, 50 Proc. Zinn zu 0,13 bis 0,11 der für reines Blei geltenden Wirkung. Lermer (*Dingl.* 167, 348; *J. B.* 1863, 241). — 2. Bleioxyd löst sich in Wasser zu derselben Flüssigkeit. Scheele (*Opusc.* 2, 283) erhielt durch Schütteln von Wasser mit Bleiglätte in verschlossenen Gefäßen in einigen Tagen eine durch Kohlensäure und Schwefelsäure fällbare Lösung. — Durch Glühen des salpeters. Salzes erhaltenes Bleioxyd, mit Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches schwach süßlich-herb schmeckt, Lackmus bläut, und durch Kohlensäure, Schwefelsäure, schwefels. Salze, Kochsalz und Salpeter getrübt wird; doch bleibt hierbei noch etwas Bleioxyd gelöst, denn das Filtrat bräunt sich noch mit Schwefelwasserstoff. Wetzlar (*Schw.* 54, 324).

Die Löslichkeit des reinen Bleioxyds in Wasser läugnen: Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 338), Brendecke (*Repert.* 53, 155 u. 313), Siebold (*Repert.* 53, 174), Herberger (*Repert.* 55, 55).

Bleisalze. Bleioxydsalze. — Sie sind farblos oder weiß, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und von hohem spec. Gew. Die in Wasser löslichen schmecken schrumpfend süß und röthen Lackmus. Sie halten die Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig oder zersetzbar ist. Sie geben, auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlens. Natron erhitzt, ein Bleikorn und einen gelben Beschlag von Bleioxyd. Ueber die Flammenreactionen des Bleis s. Bunsen (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 779). Ihre wässrige Lösung wird in metallischen Dendriten, als *Bleibaum, Arbor Saturni*, gefällt durch Zink, Kadmium (Thallium, Ried), langsam durch Eisen, nicht aber durch Zinn. Pleischl (*Wien. Akad. Ber.* 43, 555). Zink und Kadmium wirken rasch und vollständig. Aus der Lösung des Bleizuckers in Weingeist schlägt jedoch das Zink kein Blei nieder. Eisen fällt den Bleizucker (auch den Bleiessig, Payen, *Ann. Chim. Phys.* 54, 273), doch erst nach einiger Zeit, bei Luftzutritt, und kann dann große Bleikrystalle liefern; auf salpeters. Bleioxyd wirkt Eisen nur unter denselben Umständen, wie auf Zinnoxydulsalze (III, 107). Mangan fällt aus Bleizucker ein braunes Pulver. Fischer (*Gilb.* 72, 289; *Pogg.* 9, 262; 10, 603). Bleizucker, in 100 bis 500 Th. Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wird bei abgehaltener Luft durch Kupfer nicht gefällt, welches in der Siedhitze nur einige Flecke bekommt; aber bei Luftzutritt schlägt sich Blei als schwarzes Pulver nieder. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 248). — Phosphorwasserstoffgas fällt aus den Bleisalzen langsam braunes Phosphorblei. H. Rose. — Schwefelwasserstoff schlägt aus ihnen schwarzes Schwefelblei nieder und färbt sie bei großer Verdünnung braun. Die Grenze der Bräunung findet statt, wenn 1 Th. salpeters. Bleioxyd in 100000 Th. Wasser gelöst ist, Pfaff; wenn 1 Th. Blei (als salpeters. Bleioxyd) in 200000 Th. Wasser gelöst

ist, Lassaigne; wenn 1 Th. Bleioxyd (als salpeters. Bleioxyd) in 350000 Wasser gelöst ist. Harting. — Hält die Lösung des Bleisalzes freie Salzsäure, so ist der Niederschlag roth oder gelb, und bei noch mehr Salzsäure bleibt er aus. Bei Anwendung einer 2,5-proc. Salzsäure bleiben etwa 2,9 Proc. Chlorblei in Lösung. Martin (*J. Pharm.* [3] 30, 90; *J. B.* 1856, 720). Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 200 Th. Wasser, mit 5 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, giebt mit Schwefelwasserstoff einen braunen, sich bald schwärzenden Niederschlag, der seine Farbe behält und aus Schwefelblei und Chlorblei besteht; und bei 30 bis 50 Salzsäure erst nach dem Zufügen von mehr Wasser einen schwachen Niederschlag. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 130). Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 112 Th. Wasser, mit 14 Salzsäure versetzt, liefert einen gelben Niederschlag. Reinsch (*Repert.* 56, 183). Mit viel Salzsäure vermischtes Schwefelwasserstoffwasser giebt mit Bleisalzen einen rothen, sich bald schwärzenden Niederschlag. H. Rose. — Mit einem Bleisalze getränktes Papier schwärzt sich nach völligem Trocknen nicht durch Schwefelwasserstoff. Parnell (*J. pr. Chem.* 26, 190). — Auch wässrige Schwefelwasserstoffalkalien fällen aus Bleisalzen schwarzes Schwefelblei, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. — Schwefelkadmium, so wie gewässertes Schwefelmangan, -Eisen, -Kobalt oder -Nickel fällen ebenfalls Schwefelblei. Anthon. — Jodwasserstoff und Jodkalium fällen bei nicht zu großer Verdünnung pomeranzengelbes Jodblei, in einem großen Ueberschuß des Jodkaliums löslich. — Bromkalium fällt die Bleisalze weiß. Balard. — Salzsäure und Chlormetalle fällen nur aus den concentrirteren Bleilösungen Chlorblei, als weißes, in viel Wasser lösliches Krystallpulver, welches durch Ammoniakwasser in weißes unlösliches Bleioxyd-Chlorblei verwandelt wird. — Brom färbt die Bleisalze gelbbraun, und fällt, schon in geringer Menge angewandt, beim Erwärmen gelbbraunes Bleihyperoxyd [mit Bromblei?]. Simon. — Chlorwasser bewirkt erst bei größeren Mengen und beim Erwärmen die Fällung von braunem Bleihyperoxyd; ein wässriges Gemisch von Chlor und Brom bewirkt die Fällung sogleich. Simon. Chlornatron giebt einen rothgelben Niederschlag von Bleisesquioxyd, welcher beim Erwärmen zu braunem Hyperoxyd wird. Winkelblech. — Ammoniak giebt mit Bleioxydsalzen einen weißen Niederschlag, welcher entweder ein basisches Salz oder Hydrat ist, und sich in überschüssigem Ammoniak nicht löst. Mäßig verdünntes essigs. Bleioxyd wird durch Ammoniak nicht sogleich gefällt. — Kali fällt weißes Bleioxydhydrat, im großen Ueberschuß des Kalis besonders beim Erwärmen löslich. — Kohlens. Kali oder Natron fällen weißes kohlens. Bleioxyd, im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht völlig unlöslich, besonders beim Kochen, H. Rose; in Kalilauge löslich. Der durch halb-gesättigtes kohlens. Natron oder Kali oder durch kohlens. Ammoniak gefällte Niederschlag ist im Ueberschuß ganz unlöslich. H. Rose. — Kohlens. Baryt fällt die Bleisalze erst in der Hitze, dann aber vollständig. H. Rose. — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors. Bleioxyd, in Salpetersäure und in Kalilauge, nicht in Essigsäure löslich. — Schwefelsäure und ihre Salze fällen weißes, feinpulvriges schwefels. Bleioxyd. Durch die Schwärzung mit Schwefelammonium unterscheidet es sich vom schwefels. Baryt. Auch aus der Lösung in überschüssiger verdünnter Salz- oder Salpetersäure (vergl. schwefels. Bleioxyd) wird, wenn man viel Schwefelsäure zufügt, das Bleioxyd vollständig gefällt. Wackenroder (*Repert.* 46, 225). 1 Th. Bleioxyd (als salpeters.) in 20000 Wasser gelöst, wird durch überschüssige Schwefelsäure noch eben angezeigt, Pfaff, Harting (*J. pr. Chem.* 22, 51); 1 Th. Blei (als salpeters.) in 25000 Th. Wasser giebt mit schwefelsaurem Natron erst nach $^1/_4$ Stunde Opalisiren. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, 581). — Chroms. Kali fällt aus Bleisalzen gelbes chroms. Bleioxyd. Dasselbe löst sich nicht in verdünnter

Salpetersäure; es röthet sich bei der Digestion mit Kali (oder Ammoniak) und löst sich dann; ein basisches Bleisalz giebt einen gelbrothen Niederschlag. Die Grenze der Reaction zeigt sich bei 1 Th. Bleioxyd, als salpeters. in 70000 Th. Wasser gelöst. HARTING. — Arsens. Natron fällt weißes arsens. Bleioxyd. — Oxalsäure und oxals. Alkali fällen weißes oxals. Bleioxyd (in oxals. Ammon löslich. H. ROSE). Die Fällung durch oxals. Alkalien erfolgt bis zu 100000-facher Verdünnung. PFAFF. Sie erfolgt durch Oxalsäure auch aus Lösungen mit überschüssiger Säure, wenn sie verdünnt sind. WACKENRODER. Cyankalium giebt einen weißen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. H. ROSE. — Galläpfeltinctur giebt einen strohgelben Niederschlag, und Ferrocyankalium einen weißen. — Broms. und chlors. Kali, so wie Ferridcyankalium, fällen die Bleisalze nicht. — Viele in Wasser unlösliche Bleisalze lösen sich in wässrigen Alkalien, auch in Ammoniaksalzen, besonders essigs. oder weins. Ammoniak. und einige in verdünnter Salpetersäure.

B. *Bleihyperoxydul.* Pb^3O^4. — *Rothes Bleioxyd, Mennige.* — Findet sich natürlich; oft noch in der Form des weißen Bleispaths oder Bleiglanzes, aus welchem es sich bildete. Vergl. NÖGGERATH (*Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges.* 6, 693). — *Bildung.* 1. Bei längerem dunklen Glühen des Bleioxyds an der Luft. Beim Erhitzen auf 450°. JACQUELAIN (*Compt. chim.* 1851, 1; *J. pr. Chem.* 53, 151). — 2. Auch wenn man Bleispäne auf Wasser streut und lose bedeckt Monate lang hinstellt, entsteht nach vorausgegangener Bildung von Hydrat, wässrigem Bleioxyd und gewässertem basisch-kohlens. Bleioxyd, Mennige, besonders auf den der Luft ausgesetzten Flächen des Bleis; eben so zeigen sich Zeichnungen mit Blei auf Papier nach 20 Jahren geröthet. v. BONSDORFF. Vergl. NÖGGERATH (*Jahrb. Min.* 1847, 1. Heft; *J. B.* 1847 u. 1848, 1160); LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 196; *J. B.* 1854, 361. — *J. Pharm.* [3] 34, 358; *J. B.* 1858, 187); — SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 74, 323; *J. B.* 1858, 186) sah durch Zink gefälltes und ausgewaschenes Blei, in einem lufthaltigen Kolben den Dämpfen des wässrigen Ammoniaks ausgesetzt, sich bald mit einem röthlichgelben Ueberzug von kohlens. Bleioxyd und Mennige bedecken. — 3. Ein Gemenge von 2 At. Bleioxyd und 1 At. Bleihyperoxyd entwickelte in verschlossenen Glasröhren auf 450° erhitzt, wenig Sauerstoff, wurde schön roth und löste sich völlig in Kalilauge und in Eisessig. Auf Papier liegend wurde es plötzlich von selbst gelb und war völlig unlöslich in Kalilauge geworden. Nach der Behandlung mit Kalilauge zeigte es die Zusammensetzung Pb^3O^4. — Bleihyperoxyd verliert bei 240° Sauerstoff; ein Gemenge von Oxyd und Hyperoxyd, etwas über 240° erhitzt, nimmt Sauerstoff auf. JACQUELAIN. S. auch Darstellung. — 4. Gießt man eine Lösung von bleis. Kali in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erhitzen Wasser ausgiebt und sich in rothe Mennige verwandelt. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 499).

Darstellung im Großen. 1. Man erhält entweder auf dem flachen Heerde des Flammofens, oder in horizontalliegenden Krügen mit weiter, aus den Seitenwandungen des Ofens ragender Mündung, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden lang und länger feingepulvertes Massicot (oder Bleiglätte) in einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze. — Die Bleiglätte ist zu dicht und oxydirt sich sehr unvollkommen; auch das Massicot zeigt sich selbst nach 8 Feuern, je zu 24 Stunden, noch nicht vollständig in Mennige verwandelt; das zartere, durch Erhitzen von Bleiweiß erhaltene Oxyd oxydirt sich schneller und vollständiger. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 49, 398. Mit vielen Zahlenbelegen). Ueber Mennigefabrikation in Shrewsbury s. MOISSENET (*Ann. min.* [6] 1, 495; *Chem. Centr.* 1863, 1069). — 2. Man setzt Bleioxyd mit salpeters. Kali oder Natron bei dunkler Rothglühhitze in Mennige und salpetrigs. Alkali um, oder man verwendet Bleioxydsalze mit einer zu ihrer Zersetzung genügenden Menge kohlens. Alkalis. $6PbO + 2K.O.NO^2 = 2Pb^3O^4 + 2K.O.NO$. So wird ein schön

zinnoberrothes Product von der constanten Zusammensetzung Pb^3O^4 erhalten. BURTON (*Pract. Mech. Journ.* 1863, Januar, 266; *Dingl.* 167, 361).

Um die käufliche Mennige vom beigemengten gelben Bleioxyd zu befreien, digerirt sie DUMAS wiederholt mit Bleizuckerlösung; BERZELIUS und DALTON empfehlen Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Essigsäure, und zwar PHILLIPS auf 100 Th. Mennige höchstens 144 Th. starke Essigsäure, mit viel Wasser verdünnt, indem bei mehr Säure Bildung von braunem Hyperoxyd erfolgt. Diese tritt jedoch nach DUMAS bei der Reinigung auch durch die verdünnteste Essigsäure jedesmal ein, noch ehe alles freie Oxyd entzogen ist.

Außerdem hält die käufliche Mennige alle die fremdartigen Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Silberoxyd, welche das angewandte Massicot oder die Glätte verunreinigten. — Auch kann die Mennige mit Eisenoxyd, rothem Bolus und Ziegelmehl verfälscht sein.

Im Kleinen läßt sich die Mennige nach folgenden Weisen erhalten: 1. Beim Erhitzen von 4 Th. Bleioxyd, durch Erhitzen von Bleiweiß erhalten, mit 1 Th. chlors. Kali und 8 Th. Salpeter (welcher nur zur Flüssigmachung dient) in einem Silber- oder Platintiegel erhält man zuerst Bleihyperoxyd; dieses geht aber bei weiterem Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen, unter Abnahme des Aufblähens und unter Verdickung der Masse, in Mennige über. Fängt diese am Rande des Tiegels sich zu zersetzen an, so läßt man die Masse erkalten, und kocht die Mennige mit kalihaltigem Wasser aus. — 2. Man kocht Bleihyperoxyd mit wässrigem Bleioxydkali, oder 1 Th. Hyperoxyd mit 5 Th. salpeters. Bleioxyd und so viel wässrigem Kali oder Natron, daß sich das gefällte Bleioxydhydrat wieder löst, bis ein braunrothes Gemenge von Mennige mit wenig Hyperoxyd entstanden ist, und digerirt dieses nach dem Waschen mit verdünnter Oxalsäure, welche das Hyperoxyd zerstört, ohne auf die Mennige einzuwirken. [Hier kann sich oxals. Bleioxyd beimengen.] Auf diese Art wird eine dunkler rothe Mennige erhalten, die aber beim Reiben mit Wasser heller wird, und dieselbe Zusammensetzung hat. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 75, 108; *J. pr. Chem.* 22, 38).

Scharlachrothes, krystallisch-körniges Pulver, bei jedesmaligem Erhitzen sich erst schöner roth, dann violett und schwarz färbend. Spec. Gew. 8,62 KARSTEN, 8,94 MUSCHENBROEK, 9,082 HERAPATH. Löst sich in überschüssigem Eisessig. BERZELIUS. Die bei 40° dargestellte Lösung läßt sich mit Weingeist und Aetherweingeist ohne Zersetzung vermischen, Wasser scheidet Bleihyperoxyd ab. JACQUELAIN. Die Lösung scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen rasch Hyperoxyd ab, ist aber bei etwa —18° beständig. Durch Zusatz der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure erhält man eine nur Hyperoxyd haltende, bei —18° beständige Lösung. SCHÖNBEIN. Aus der Lösung der Mennige in Essigsäure fällen Alkalien Sesquioxydhydrat. JACQUELAIN. Sie fällen ein gelbrothes Gemisch von Oxyd und Hyperoxyd, welches Guajaktinctur und Jodkaliumkleister bläut (was Mennige nicht thut), und sich in Essigsäure wieder zu der ursprünglichen Flüssigkeit löst. Reines Bleihyperoxyd löst sich nicht in Essigsäure. Die Lösung entfärbt augenblicklich Indigotinctur, bläut Guajaktinctur, oxydirt Blei, Kupfer, Quecksilber und, obwohl etwas langsamer, feinzertheiltes Silber, ferner schweflige und arsenige Säure, Schwefelblei (zu schwefels. Bleioxyd), scheidet aus Jodkalium Jod ab, ja scheint es zu Jodsäure zu oxydiren. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 74, 325; *Chem. Centr.* 1858, 778). Vergl. auch phosphors. und arsens. Bleihyperoxyd.

Zersetzungen. 1. Durch stärkere Glühhitze in geschmolzenes gelbes Oxyd und in (2,4 Proc., DUMAS) Sauerstoff. — 2. Durch viele oxydirbare Körper bei verschiedenen Temperaturen in gelbes Oxyd. Durch Wasserstoff bei 310 bis 315° zu Metall. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 51). Durch wässrige schweflige Säure und Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temp. zu schwefels. oder salpeters. Oxyd; in der Kälte wirkt die schweflige Säure sehr langsam, beim Erwärmen rasch. Durch Zinnchlorür unter einer Temperaturerhöhung von 13° in ein weißes Gemenge von Chlorblei und Zinnoxyd. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 84); auch durch Kochen mit Zuckerlösung. — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in schwefels. Oxyd und Sauerstoff. — 4. Durch Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, und auch durch

schwächere Säuren, wie Essigsäure (s. oben), in Oxydsalz und Hyperoxyd. — 5. Durch wenig Salzsäure in Chlorblei, Hyperoxyd und Wasser, $Pb^3O^4 + 4HCl = 2PbCl^2 + PbO^2 + 2H^2O$; durch mehr Salzsäure in Chlorblei, Chlor und Wasser, $Pb^3O^4 + 8HCl = 3PbCl^2 + Cl^2 + 4H^2O$. — 6. Durch Erhitzen in trocknem Chlor leicht und vollständig in Chlorblei. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). — Durch wässriges Chlor in Chlorblei und Hyperoxyd. $Pb^3O^4 + Cl^2 = PbCl^2 + 2PbO^2$. Eben so durch wässriges Brom. LÖWIG. — Die Mennige wird nicht zersetzt durch salpeters. Quecksilberoxydul und nicht durch Oxalsäure. LEVOL.

			BERZELIUS.	DUMAS.	VAUQUELIN.
3 Pb	621	90,66	90	90,63	91
4 O	64	9,34	10	9,37	9
Pb^3O^4	685	100,00	100	100,00	100

Bei der Behandlung käuflicher Mennige mit kalter verdünnter Salpetersäure erhielt LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 34, 105) 16,66 Proc. Hyperoxyd, und bei 80° 16.2 Proc.; aus in schönen Blättchen krystallisirter Mennige erhielt HOUTON-LABILLARDIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* 35, 96) mit Salpetersäure 25 Proc. Hyperoxyd; PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 3, 125) erhielt beim Erwärmen käuflicher Mennige mit verdünnter Salpetersäure 24,8, und beim Kochen mit mäßig starker Essigsäure 25,8 Proc. Hyperoxyd; aber die durch verdünnte kalte Essigsäure gereinigte Mennige gab ihm mit Salpetersäure 34 Proc. Vergl. LÖWENTHAL (*Anal. Zeitschr.* 3, 176). DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 49, 398) erhielt aus Mennige, welche aus Bleiweiß durch 3 Feuer dargestellt und dann noch in Sauerstoff mäßig erhitzt war, beim Glühen 2,40 Proc. Sauerstoff (Rechn. für Pb^3O^4 = 2,34). VLAANDEREN fand in 5 Sorten käuflicher Mennige 24,8 bis 26,4, im Mittel 25,25 Proc. PbO^2. Hieraus, so wie aus der Analyse HOUTON-LABALLARDIÈRE's schließt MULDER (*Scheikund. Onderzoek.* 5, 410), daß die Mennige Pb^4O^5 sei (Rechn. 26,23 Proc. PbO^2). Dagegen erhielt JACQUELAIN aus der nach Bildung (3) synthetisch dargestellten Mennige durch Glühen 2,34 Proc. Sauerstoff, 3 Sorten gute käufliche Mennige, bei deren Analyse der Kohlensäuregehalt berücksichtigt wurde, gaben beim Glühen 2,66 Proc. Sauerstoff, geringere Sorten nur 1,33 bis 1,87 Proc.

C. *Bleisesquioxyd?* Pb^2O^3. — Chlornatron fällt aus Bleisalzen ein rothgelbes Gemenge von Bleisesquioxyd und Chlorblei, welches sich beim Erwärmen oder längerem Stehen durch Bildung von Hyperoxyd bräunt. Um das Oxyd frei von Chlorblei zu erhalten, übersättigt man salpeters. Bleioxyd mit Kali, bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und fällt durch (nicht überschüssiges, HAUSMANN) Chlornatron; oder man löst den durch etwas überschüssiges Kali aus Bleizucker erhaltenen Niederschlag, nach dem Abgießen der Flüssigkeit, in Kalilauge, und versetzt die klare Lösung mit Chlornatron. — Der gelbe Niederschlag liefert beim Auswaschen und Trocknen ein rothgelbes, zartes, nicht krystallisches Pulver. — Dasselbe hält etwas hygroskopisches Wasser fest gebunden, welches beim Trocknen über Vitriolöl erst in der Wärme allmählich entweicht. Es zerfällt beim Glühen in 3,47 Proc. Sauerstoffgas und 96,53 Bleioxyd. Es wird durch Oxalsäure und Ameisensäure unter Wärmeentwicklung zu Oxyd reducirt. Es zerfällt mit Salpeter-, Schwefel-, Kieselfluß- und Essigsäure, meist schon ohne Erwärmung, in Oxydsalz und Hyperoxyd. Es löst sich in kalter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher es Alkalien wieder fällen, welche jedoch in einigen Minuten in Chlorblei und Chlor zerfällt. WINKELBLECH. — Die Lösung der Mennige in Essigsäure (III, 216) in stark verdünntes Ammoniak gegossen, giebt einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats, welcher, mit heißem Wasser und ganz wenig Essigsäure gewaschen und bei 100° getrocknet, wasserfreies Pb^2O^3 ist. Verändert seine Farbe nicht bei 100°, bei 150° wird es dunkel, ohne sich zu zersetzen. JACQUELAIN. — Die nach WINKELBLECH dargestellte Verbindung wird selbst in einem trocknen Luftstrom bei 140 bis 150° nicht wasserfrei, zieht, ohne die Farbe zu ändern, an der Luft Kohlensäure an und wird durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorblei, HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 91, 235; *J. B.* 1854, 361); sie wird mit schwefligs. Natron anfangs citronengelb, dann weiß, unter Bildung von schwefels. und schwefligs. Bleioxyd. W. SCHULTZE (*Jenaer Zeitschr.* 1, 428; *J. B.* 1864, 270).

			Winkelblech.
2 Pb	414	89,65	89,64
3 O	48	10,35	10,36
Pb^2O^3	462	100,00	100,00

D. *Bleihyperoxyd.* — a. *Wasserfreies.* PbO^2. — *Braunes Bleioxyd, Bleisäure.* — Von Kurella und Scheele entdeckt. — Kommt natürlich vor als *Schwerbleierz.* — *Bildung und Darstellung.* 1. Gelöste Bleisalze setzen an den +Polardrath Hyperoxyd in Krystallschuppen ab. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 405). Beetz (*Pogg.* 61, 209). Vergl. Bleihyperoxydhydrat. Der Absatz des Hyperoxyds erfolgt bis zu 12000-facher Verdünnung des Bleisalzes. Fischer (*Kastn. Arch.* 16, 219). — Der Strom von mehreren Bunsen'schen Elementen, durch angesäuertes Wasser geleitet, erzeugt, wenn man einen +Pol von Blei anwendet, auf diesem sogleich braunes Hyperoxyd. Wöhler (*Ann. Pharm.* 146, 263, 375; *J. B.* 1868, 193). — 2. Bei der Behandlung von gelbem Bleioxyd mit wässrigem Chlor, Vauquelin, oder wässrigem Brom, oder wässriger unterchloriger Säure, Balard, oder von Mennige mit wässrigem Chlor. Chlorblei bildet nur dann Bleihyperoxyd, wenn im Chlorwasser durch Belichtung unterchlorige Säure entstanden war. Millon (*Compt. rend.* 28, 42; *J. B.* 1849, 254). — 3. Verdünnter Bleiessig, mit wässriger unterchloriger Säure gemischt, setzt sehr fein vertheiltes Hyperoxyd ab. Pelouze. — 4. Beim Erhitzen wässriger Bleisalze mit Chlornatron. Man fügt zu kochender Bleizuckerlösung so lange Chlornatron, als ein Niederschlag entsteht, decantirt und zieht durch kochende verdünnte Salpetersäure das mit niedergefallene Chlorblei aus. Das so erhaltene Hyperoxyd ist etwas heller, als das gewöhnliche, hat aber dieselbe Zusammensetzung und hält kein Wasser. Winkelblech. — Böttger (*J. pr. Chem.* 73, 492; *J. B.* 1858, 187) versetzt eine siedend heiße, concentrirte (nicht zuvor angesäuerte) Bleizuckerlösung mit einer nicht hinreichenden Menge klarer Chlorkalklösung, erhitzt noch einige Zeit, trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage, und erhitzt diesen wiederholt mit frischer Chlorkalklösung, bis er dunkelbraun geworden; dieses Superoxyd läßt sich leicht waschen und chlorfrei erhalten. Oder Er erhitzt ganz fein zerriebenen Bleizucker mit einem Ueberschuß von klarer Chlorkalklösung unter Umrühren zum Sieden, bis die Flüssigkeit nur nach Essigsäure riecht und eine abfiltrirte Probe nicht mehr von Schwefelwasserstoff getrübt wird. So erhält man ein reines Präparat (*J. pr. Chem.* 76, 235; *J. B.* 1859, 202). — 5. Bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelblei (selbst feingepulverten Bleiglanz), Bleioxyd oder kohlens. Bleioxyd in heißen, nicht zu wenig ätzendes Alkali enthaltenden Flüssigkeiten. Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. min.* [5] 4, 221; *J. B.* 1853, 630). — Zur Darstellung fällt man nach Wöhler (*Ann. Pharm.* 90, 383; *J. B.* 1854, 362) eine Lösung von 4 Th. krystallisirtem Bleizucker mit 3 Th. (oder besser etwas mehr) gelöster Soda, und leitet Chlor in den dünnen Brei, bis alles kohlens. Bleioxyd in ($2^1/_2$ Th.) braunes Hyperoxyd verwandelt ist. Hierbei entsteht kein Chlorblei, sondern Chlornatrium. Vergl. Muck (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 4, 546; *J. B.* 1855, 397); Geuther (*Ann. Pharm.* 96, 382; *J. B.* 1855, 397). — 6. Trägt man in eine gesättigte Chlornatriumlösung etwas Chlorblei und leitet Chlor in die Flüssigkeit, so erhält man eine viel Chlor absorbirt haltende Flüssigkeit, aus welcher ätzende oder kohlens. Alkalien Bleihyperoxyd fällen. Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 161). — 7. Beim Schmelzen von Bleioxyd mit chlors. Kali. Göbel (*Schw.* 67, 77). Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 24, 172). Man schmelze im Platin- oder Silbertiegel 4 Th. Bleioxyd (durch Erhitzen von Bleiweiß erhalten) mit 1 Th. chlors. Kali und 8 Salpeter, bis die Masse gleichförmig schwarz ist, was mit dem Eintritt der vollkommenen Schmelzung zu erfolgen pflegt, wasche den Rückstand gut mit Wasser aus, und behandle ihn noch mit verdünnter Salpetersäure. Mennige, statt Bleioxyd, liefert kein Hyperoxyd. Levol (*Ann. Chim. Phys.* 75, 108). —

8. Bleiglätte, im Platintiegel erhitzt, zerfällt in Hyperoxyd und Platinblei. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 80, 315; *Gilb.* 51, 115). CHEVREUL beobachtete beim Schmelzen von Bleiglas mit *Kalihydrat* im Platintiegel die Bildung von Bleihyperoxyd, kiesels. und Bleioxydkali, und fand den Boden des Tiegels mit Platinblei bedeckt. Sein hier in GMELIN's Fassung wiedergegebener Schluß ist daher offenbar ohne Berechtigung. Bleiglätte läßt sich auf Platinblech schmelzen, ohne das Platin anzugreifen oder Hyperoxyd zu bilden, welches letztere erst bei Gegenwart von Alkali (und Luftzutritt?) entsteht. KR. — 9. Beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure, welche Bleioxyd auszieht. Nach hinreichendem Kochen mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure wird das Hyperoxyd gewaschen. — 10. Beim Schmelzen von Mennige mit Kalihydrat. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 104). Ohne Zweifel zieht das Kali Bleioxyd aus. Schon BERTHOLLET (*Statique chim.* 2, 377) bemerkte, daß die Mennige beim Glühen mit Kalihydrat keinen Sauerstoff entwickelt. — 11. Beim Behandeln von Bleioxyd mit übermangansaurem Kali in Gegenwart von überschüssigem Kali. REYNOSO (*Compt. rend.* 32, 646). — 12. Man kocht Bleioxydhydrat mit concentrirter Lösung von Ferridcyankalium und Kali. OVERBECK (*Arch. Pharm.* [2] 85, 5; *J. B.* 1856, 395). — 13. Durch Einwirken von Ozon auf basisch-essigs. Bleioxyd, oder durch Schütteln ozonisirten Terpentinöls mit Bleiessig oder durch Versetzen von verdünntem Wasserstoffhyperoxyd mit einigen Tropfen Bleiessig. SCHÖNBEIN (*Verh. d. naturf. Ges. in Basel* 2, 20; *J. B.* 1858, 57). Vergl. unten. — 14. Bleihyperoxyd, zur Anwendung in der Zündholzfabrikation, gewinnt man durch Kochen von Bleiweiß, Bleiglätte oder Mennige mit klarer Chlorkalklösung. PUSCHER (*Dingl.* 140, 54; *J. B.* 1856, 395).

Das natürliche Hyperoxyd erscheint in sechsseitigen Säulen mit sechsseitigen Pyramiden beendigt, von 9,392 bis 9,448 spec. Gew., eisenschwarz, metallisch-demantglänzend, und von braunem Pulver. BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 10, 508). Das künstliche erscheint nach (10) in braunen sechsseitigen Tafeln von gelbem Reflex, nach (1) in feinen Krystallschuppen, nach (4) körnig-krystallisch, BÖTTGER, gewöhnlich als Pulver von schwarzrothbrauner Farbe. Spec. Gew. des künstlichen 8,903 HERAPATH, 8,933 KARSTEN, 9,190 P. BOULLAY.

Zersetzungen. 1. Durch Licht in Sauerstoff und Mennige; so auch durch gelindes Erhitzen, durch stärkeres in Sauerstoff und geschmolzenes gelbes Oxyd. — 2. Tritt an viele Stoffe [an Wasserstoff schon bei 155°, W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 51)] Sauerstoff ab, zum Theil unter Feuerentwicklung. Mit $^1/_6$ Th. Schwefel zusammengerieben, entzündet es denselben mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 62, 221); ein Gemenge von 2 Th. Hyperoxyd und 1 Schwefel entzündet sich durch Vitriolöl; enthält das Gemenge zugleich Phosphor, so erfolgt beim Reiben heftige Explosion. GRINDEL (*Schw.* 15, 478). Mit wässriger unterphosphoriger Säure bildet es phosphorigs. Bleioxyd. WURTZ. In schwefligs. Gase wird es bei gewöhnlicher Temperatur rothglühend und verwandelt sich in schwefels. Bleioxyd, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 4, 434); mit wässriger schwefliger Säure verwandelt es sich ebenfalls in schwefels. Bleioxyd; in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller. In Untersalpetersäure löst es sich als salpeters. Bleioxyd. Mit Zinnchlorür zersetzt es sich wie die Mennige. A. VOGEL. In salpeters. Quecksilberoxydul löst es sich völlig zu salpeters. Quecksilberoxyd und Bleioxyd. LEVOL. — Mit gleichviel krystallisirter Oxalsäure zusammengerieben, zersetzt es sich ohne Entzündung in Wasserdampf, Kohlensäure und kohlens. Bleioxyd. Es erglüht beim Zusammenreiben mit $^1/_8$ Th. Traubensäure, Gerbstoff oder Zucker, oder mit $^1/_6$ Th. Weinsäure, Gallussäure, Traubenzucker oder Mannit. BÖTTGER. Auch wird es nach A. VOGEL beim Erhitzen mit Terpentinöl oder Zuckerlösung zu Bleioxyd. — Es zerlegt Jodkalium unter Jodabscheidung, führt Ferrocyankalium in Ferridcyan-

kalium über, oxydirt salpetrige Säure, entfärbt organische Farbstoffe, oxydirt beim Schütteln mit Wasser und fein vertheiltem Zinn, Blei oder Arsen diese Metalle, ferner wässrige arsenige Säure zu Arsensäure; mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure oxydirt es Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure; mit Manganoxydulsalzen bildet es Manganhyperoxyd; mit Eisen- oder Zinnoxydulsalzen Oxyde dieser Metalle; es bläut Ferrocyankaliumeisen. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222). — Es zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd zu Sauerstoff, Wasser und Bleioxyd und wird auch von Ozon und stärker ozonisirtem Terpentinöl zu Bleioxyd reducirt. SCHÖNBEIN (*Verh. d. naturf. Ges. in Basel* 2, 20; *J. B.* 1858, 57). — Auch das essigs. Bleihyperoxyd (s. Mennige) wird durch Wasserstoffhyperoxyd zu essigs. Bleioxyd reducirt. SCHÖNBEIN (*Verh. d. naturf. Ges. in Basel* 2, 113; *J. B.* 1858, 59). — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in Sauerstoff und in schwefels. Oxyd. — 4. Durch wässrige unterchlorige Säure in Sauerstoff (mit wenig Chlor) und in Chlorblei. BALARD. — 5. Durch wässrigen Jod-, Brom-, Chlor- oder Cyanwasserstoff in Wasser, Jod-, Brom-, Chlor- oder Cyanblei und freies Jod, Brom, Chlor oder Cyan.

			PLATTNER. Natürliches.	BERZELIUS.
Pb	207	86,61	86,2	86,51
2 O	32	13,39	13,8	13,49
PbO^2	239	100,00	100,0	100,00

b. *Bleihyperoxydhydrat.* PbO^2,H^2O. — Durch Elektrolyse einer möglichst wenig freies Alkali haltenden Lösung von weins. Bleioxydnatron (vergl. *Pogg.* 139, 4) mittelst zweier Daniell'schen Elemente erhält man nach zwölfstündiger Einwirkung des Stroms an dem aus einer Platinplatte bestehenden +Pol einen glänzenden blauschwarzen Körper, welcher neben Schwefelsäure getrocknet beim Glühen 13,16 Proc. verlor (Rechn. für O und H^2O = 13,19), von 6,267 spec. Gew. bei 15°. Bei Anwendung einer Lösung von 1 Th. salpeters. Bleioxyd in 8 Wasser bildet sich wasserfreies PbO^2 von 9,045 spec. Gew.; mit einer verdünnteren Lösung erhält man ein Gemenge von gewässertem und wasserfreiem Hyperoxyd. Durch Elektrolyse eines schwach natronhaltigen Wassers wird der aus wasserfreiem Bleioxyd (durch vorsichtiges Glühen von salpeters. Bleioxyd dargestellt) bestehende +Pol nach mehreren Tagen vollständig in PbO^2,H^2O verwandelt (Gewichtsverlust beim Glühen gef. = 13,49 Proc.). Bei stärkeren Strömen erhält man nur Bleioxydhydrat unter heftiger Sauerstoffentwicklung. WERNICKE (*Pogg.* 141, 109).

Bleisaure Salze, Plumbate, werden durch Glühen von Hyperoxyd mit Alkalihydraten oder durch Fällen anderer Metallsalze mit den bleis. Alkalien erhalten. Demgemäß ist Mennige bleis. Bleioxyd. FREMY (*Compt. rend.* 15, 1109; *J. Pharm.* [3] 3, 30).

Blei und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoffblei?* — a. Durch Glühen des weins. oder essigs. Bleioxyds bei abgehaltener Luft erhält man eine kohlige Substanz, die sich an der Luft entzündet und Bleioxyd läßt. PROUST. — b. Cyanblei oder ein feines Gemenge von Kohle und Bleioxyd giebt beim Glühen ein schwarzes Pulver, welches erst beim Erhitzen an der Luft verbrennt, wobei sich Bleikügelchen ausscheiden. BERZELIUS. — c. Blei, mit Kohle geglüht, verflüchtigt sich und sublimirt sich als Kohlenblei in schwarzen metallglänzenden Flimmern. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820, 320).

B. *Kohlensaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — Bleiglätte zieht an der Luft langsam Kohlensäure an. — *α.* $2PbO,CO^2,H^2O$. — Bildet sich in

gewässertem Zustande bei längerem Aussetzen des unter Wasser befindlichen Bleis an die freie Luft. DELAVILLE (*N. Gehl.* 2, 682), BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, 146), YORKE (*Phil. Mag. J.* 5, 82), BONSDORFF (*Pogg.* 40, 207). — Läßt man ein Bleistück an feuchter Luft anlaufen, schabt eine Stelle blank, und übergießt es mit einer 6 Zoll hohen Wasserschicht, so setzt sich das Salz an der blanken Stelle als eine aus Krystallschuppen bestehende Vegetation ab. Auch kann man Bleioxyd unter Wasser längere Zeit der Luft darbieten; es schwillt auf und zerfällt zu Flocken. BONSDORFF (*Pogg.* 40, 207). Blei unter Wasser, welches 1/300 Th. Kali gelöst hält, bedeckt sich mit einer Rinde von kohlens. Bleioxyd. A. VOGEL. — Destillirtes Wasser, welches sich indifferent gegen Blei verhält, greift es nach Zusatz von 0,0015 bis 0,0001 Proc. $(NH^4)^2O$ unter Bildung von verschiedenen weißen oder hellgelben, leichten, schuppig-krystallischen, wasserhaltigen basisch-kohlens. Salzen an, ein mäßiger Ueberschuß von Ammoniak, wie 0,0031 Proc., hebt diese Eigenschaft wieder auf. Auch ein Zusatz von 0,006 Salpetersäure und weniger machen das Wasser activ, jeder Ueberschuß darüber indifferent. Das bei der Destillation zuerst übergehende Wasser zeigt sich sehr activ. STALMANN (*Dingl.* 180, 366; *J. B.* 1866, 229). — Dieses Salz hat, als Farbe gebraucht, nicht die deckende Kraft des Bleiweißes. BONSDORFF. Längere Zeit der Luft dargeboten, wird es mit Säuren stärker brausend. Wasser löst davon nur eine Spur auf. YORKE.

			BONSDORFF.	YORKE.
2 PbO	446	87,80	86,51	89,00
CO^2	44	8,66	9,93	7,66
H^2O	18	3,54	3,55	2,83
$2PbO,CO^2,H^2O$	508	100,00	99,99	99,49

Nach STALMANN ist das Salz von sehr wechselnder Zusammensetzung. In drei Proben fand Er 87,96, 75,08, 86,45 Proc. PbO; 4,61, 20,32, 8,41 Proc. CO^2; 7,43, 4,60, 5,14 Proc. H^2O.

β. $3PbO,2CO^2,H^2O$. *Bleiweiß.* — Wird gewöhnlich durch Kohlensäure aus dem basisch-essigs. Bleioxyd niedergeschlagen. — Nach BARRESWIL (*J. Pharm.* [3] 22, 291; *J. B.* 1852, 778) nimmt Bleiweiß in einer Atmosphäre von Kohlensäure diese auf und giebt Wasser ab, während neutrales kohlens. Bleioxyd in Berührung mit basisch-essigs. Bleioxyd sofort in wasserhaltiges basisch-kohlens. Bleioxyd umgewandelt wird. — 1. *Neuere Bereitungsweise.* Man leitet durch Bleiessig Kohlensäure, welche der Essigsäure einen Theil des Bleioxyds entzieht und damit als Bleiweiß niederfällt. Hierzu dient auch die durch Verbrennen der Kohle erzeugte, oder die, wie bei Brohl, aus dem Gebirge strömende Kohlensäure. — Leitet man durch Bleiessig Kohlensäure, in 5 Antheilen, bis die Flüssigkeit neutral ist, so ist jeder der 5 Niederschläge $3PbO,2CO^2,H^2O$. HOCHSTETTER. — a. *Französische Methode.* Von THÉNARD (*Traité de chim.*, 6. Ed., 3, 158) vorgeschlagen, von ROARD ausgeführt. Man sättigt destillirten Essig oder eine Bleizuckerlösung mit Bleiglätte, leitet Kohlensäure hindurch, sättigt die vom gefällten Bleiweiß abgegossene Flüssigkeit wieder mit Bleiglätte und leitet wieder Kohlensäure hindurch u. s. f. Ueber Modificationen des THÉNARD'schen Verfahrens von OZOUF s. BARRESWIL (*Bull. soc. chim.* 12, 129; *J. B.* 1865, 861). — b. *Englische Methode.* Von BENSON (*Dingl.* 74, 223) eingeführt. Man rührt 100 Th. feingemahlene Bleiglätte mit der wässrigen Lösung von 1 Th. Bleizucker zu einem Teig an, und bringt diesen unter beständiger Bewegung mit Kohlensäure in Berührung, welche durch Verbrennung erzeugt und abgekühlt wird. Wenn der Teig in einigen Tagen keine Kohlensäure mehr verschluckt, wird er mit mehr Wasser gemahlen und mit Wasser geschlämmt. Im Wasser lösen sich essigs. Kupfer- und Eisenoxyd. Vergl. SCHUBARTH (*J. pr. Chem.* 24, 328). Da das Bleioxyd für sich die Kohlensäure sehr langsam verschluckt, so müssen die 100 Th. Bleioxyd sich nach und nach in dem 1 Th. Bleizucker zu Bleiessig gelöst, und hieraus wieder durch Aufnahme von Kohlensäure abgeschieden haben. PELOUZE.

2. *Aeltere Bereitungsweise.* Man setzt Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und zugleich einer Luft aus, die mit Kohlensäure beladen ist.

Die Kohlensäure schlägt aus dem gebildeten basisch-essigs. Bleioxyd einen Theil des Oxyds als Bleiweiß nieder; die des größeren Theils ihres Oxyds beraubte Essigsäure wirkt auf frische Mengen des Bleis u. s. w. Daß hierbei nicht die Essigsäure durch etwaige Zersetzung die Kohlensäure liefert, wie es früher Berzelius (*Lehrb.* 4, 509) annahm, sondern diese erst hinzutreten muß, und daß der Sauerstoff der Luft zur Oxydation des Bleis nöthig ist, ist durch Versuche von Richardt (*Franklin Journ.*, Juli 1839, 8), Hochstetter (*J. pr. Chem.* 26, 338) und Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, 112) genügend dargethan. — a. *Holländische Methode.* Vergl. besonders Gentele (*Dingl.* 63, 196); Lunge (*Dingl.* 180, 46). Irdene, inwendig glasirte Töpfe, 8 Zoll hoch, oben etwas weiter als unten, zu 1/4 mit Bieressig gefüllt, haben im ersten Drittel ihrer Höhe drei hervorragende Spitzen, worauf ein Querholz zu liegen kommt; auf dieses setzt man senkrecht, in weitläufigen Spiralen aufgewundene Bleiplatten, worauf man mit einer Bleiplatte zudeckt. Die Töpfe werden unter einem Schuppen über Pferdemist oder gebrauchte Gerberlohe in Reihen nebeneinander gestellt, mit Brettern, dann mit Mist bedeckt, auf welche neue Reihen von Töpfen kommen, u. s. f. bis 6 Reihen übereinander stehen. Der Mist entwickelt bei seiner langsamen Zersetzung Wärme, welche das Verdunsten des Essigs bewirkt, und Kohlensäure, welche aus der Essigsäure das Bleioxyd niederschlägt. Luftzug ist hierbei nothwendig. Nach 4—5 Wochen ist der größte Theil des Bleis oder alles, von außen nach innen, in Bleiweiß verwandelt, welches man losbricht, naß zu Schlamm vermahlt, durch Waschen vom essigsauren Bleioxyd befreit, und in kleinen, runden, abgestumpft kegelförmigen Töpfen trocknet. Das nicht gewaschene Bleiweiß hält noch viel einfach-essigs. Bleioxyd, Pelouze, nach Hochstetter 2 bis 12 Proc. — b. *Deutsche Methode.* In geheizten Kammern werden in hölzerne Kasten, auf deren Boden sich Essig befindet, Bleiplatten gehängt; oder die Bleiplatten werden in geheizten Kammern aufgehängt, auf deren Boden sich Lohe und Essig befinden. Ueber eine ähnliche Modification des holländischen Verfahrens s. Richardson (*Phil. Mag.* [3] 34, 116; *J. B.* 1849, 646).

3. Zur Fabrikation von Bleiweiß sind auch vorgeschlagen: a. Fein granulirtes Blei wird an der Luft mit wässrigem kohlens. Kali, Prechtl (*J. pr. Chem.* 2, 164; *Encyclop.* 2, 464), oder mit Wasser und Kohlensäure an der Luft, in beständiger Bewegung erhalten, Gannal und Verseput (*Compt. rend.* 16, 1327); Wood (*Dingl.* 54, 127); Gannal (*Dingl.* 106, 273); Girard (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 456; *J. B.* 1867, 966). Chenot (*Compt. rend.* 36, 550; *J. B.* 1853, 736) setzt aus schwefels. Bleioxyd durch Zink oder Eisen reducirtes, schwammiges Blei in dünnen Schichten auf Hürden der feuchten Luft aus. — b. Basisches Chlorblei (aus Kochsalz und Glätte), mit Wasser angerührt, wird durch Kohlensäure und Kreide zersetzt. Tourmentin (*Lond. J. of Arts* 1848, 269; *J. B.* 1847 u. 1848, 1058). — c. Aus gerösteten bleihaltigen Erzen wird das Bleioxyd (frei von fremden Metalloxyden) durch Kalilauge ausgezogen und die Lösung durch Kohlensäure gefällt. Spence (*Chem. News* 14, 148; *J. B.* 1866, 908). — 4. Auch wenn man Bleiessig durch einen ganz kleinen Ueberschuß von kohlens. Natron fällt, hält der Niederschlag $3PbO,2CO^2,H^2O$. Hochstetter. — Ueberschüssiges kohlens. Natron fällt aus mäßig verdünntem salpeters. Bleioxyd dasselbe Salz mit etwas Natron verunreinigt. H. Rose (*Pogg.* 84, 59). Vergl. b.

Das Bleiweiß stellt eine weiße, erdige, dichte und schwere Masse dar, welche von allen weißen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Vergl. W. Stein (*Dingl.* 137, 128; *J. B.* 1855, 860). Sowohl das nach der älteren, als das nach der neueren Weise bereitete Bleiweiß besteht aus nicht krystallischen, durchsichtigen runden und ovalen Kügelchen, 0,00001 und selten 0,00003 bis 0,00004 Zoll groß; die der neueren Weise sind etwas größer und durchsichtiger, als die der älteren. Hochstetter. In dem aus Bleiessig durch Kohlensäure erzeugten Niederschlage konnte Otto (*Lehrb.*, 3. Aufl., 2, 3. Abth., 340) nur höchst kleine Körner und seltene, ebenfalls höchst kleine Krystalle wahrnehmen. — Das nach (2, a) bereitete Bleiweiß verliert, im leeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet, bei nachherigem Erwärmen auf 100 bis 104°,5 nicht an Gewicht. Das gewöhnliche Bleiweiß verliert bei 155° alles Wasser und 28° höher fängt auch die Kohlensäure zu entweichen an. Phillips (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 165; *Chem. Centr.* 1852, 155).

			Hochstetter.	Mulder.		Link.	Phillips.	
			(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
3 PbO	669	86,32	86,26	86,45	86,12		86,44	86,19
2 CO^2	88	11,35	11,50	11,53	12,06	11,29	11,60	11,56
H^2O	18	2,33	2,26	2,14	1,88	2,22	2,15	2,28
$3PbO,2CO^2,H^2O$	775	100,00	100,02	100,12	100,06		100,19	100,03

(a) Mittel von 4 Analysen von Bleiweiß, nach 1 a und 2 a theils fabrikmäßig, theils von Hochstetter selbst bereitet; b Mittel von 2 Analysen nach 2 a und 2 b dargestellt; c Mittel von 3 Analysen von einem englischen, einem nach 2 a und einem von Stratingh nach eigenthümlicher Weise dargestellten; d Mittel von 2 Analysen von nach 2 b bereitetem Kremser und Offenbacher Weiß; e Mittel von 4 Analysen von gutem, nach 2 a dargestellten; f Mittel von 4 Analysen von einem nach 2 a oftmals entstehenden, leichteren, weniger gut deckenden Bleiweiß. Hochstetter und Link (*Ann. Pharm.* 46, 232) analysirten bei 100° getrocknetes Bleiweiß; Mulder (*Ann. Pharm.* 33, 242) trocknete sein Bleiweiß bei 130°, wobei es 0.23 bis 0,34 Proc. hygroskopisches Wasser verlor, bei den Analysen von Phillips war das Bleiweiß im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet. — Hochstetter fand in dem von Ihm untersuchten Bleiweiß kleine Mengen von essigs. Bleioxyd, auch Mulder fand Spuren von Essigsäure in dem Bleiweiß von Stratingh, sonst nicht; Link fand im Kremserweiß keine Spur Essigsäure. Im holländischen, Kremser, englischen und in Stratingh's Bleiweiß fand Mulder Spuren von schwefels. Bleioxyd und Chlorblei, im holländischen auch kleine Mengen von Blei und Schwefelblei. — Die Analysen von Pfaff und Bischof s. *Schw.* 53, 119; *J. pr. Chem.* 7, 172; von F. Hofmann s. *Zeitschr. Pharm.* 1853, 187. — Ein englisches Bleiweiß fand Phillips nach $6PbO,5CO^2,H^2O$, ein anderes nach $4PbO,3CO^2,H^2O$ zusammengesetzt. — Unter 27 Proben von in holländischen Fabriken 1853 bis 1858 bereitetem Bleiweiß enthielten zwei 2, zehn 2½, sieben 3 und acht 4 At. $Pb.O^2.CO$ auf 1 At. $Pb.O^2.H^2$. Mulder (*Scheikund. Verhandl. en Onderz.* 1. Deel, 2. Stuck, Onderz. 69).

b. *Neutrales.* — Findet sich in der Natur als *Bleispath* oder *Weißbleierz.* Bisweilen in der Form des Schwefelbleis oder des schwefels. Bleioxyds, woraus es sich bildete. — 1. Durch Fällen eines normalen Bleisalzes mit überschüssigem kohlens. Alkali. Berzelius (*Pogg.* 47, 199) fällt salpeters. Bleioxyd durch kohlens. Ammoniak; wenn man durch kohlens. Natron fällt und kocht, so nimmt nach Demselben das kohlens. Bleioxyd etwas kohlens. Natron auf. Bette fällt Bleizucker durch kohlens. Ammoniak und Mulder durch kohlens. Kali. — Nach Lefort (*J. Pharm.* [3] 15, 26) hält der durch kohlens. Alkalien in heißen Bleilösungen entstehender Niederschlag $3PbO,2CO^2,H^2O$; das neutrale Salz entsteht nur in der Kälte. — In siedenden Lösungen entsteht, wenn wenig kohlens. Natron zu einem großen Ueberschuß von salpeters. Bleioxyd gesetzt wird, ein Salz mit 87,69 Proc. $Pb.O^2.CO$, 11,23 Proc. PbO, 1,10 Proc. Wasser; wenn die Sodalösung zu der Lösung von salpeters. Bleioxyd gesetzt wird, bis alkalische Reaction eintritt, ein Salz mit 94,33 Proc. $Pb.O^2.CO$, 5,15 PbO, 0,59 H^2O; wenn das salpeters. Bleioxyd zu der Sodalösung gesetzt wird, bis erstere überschüssig ist, ein Salz mit 99,12 Proc. $Pb.O^2.CO$, 0,69 PbO, 0,29 H^2O. Phillips. — Nach Rose (*Pogg.* 84, 59; *J. B.* 1851, 304) entsteht aus gleichen Atomen kohlens. Natron und salpeters. Bleioxyd (letzteres in 10 Th. kaltem Wasser gelöst) ein Niederschlag von $7PbO,6CO^2,2H^2O$, welcher bei 100 bis 150° Wasser verliert und Kohlensäure aufnimmt, so daß er sich der Zusammensetzung des normalen Salzes sehr nähert. Werden dieselben Lösungen kochend oder verdünntere kalt gemischt, so hält der Niederschlag $4PbO,3CO^2,H^2O$, und verwandelt sich bei 150° in $5PbO,4CO^2,H^2O$; die hierbei aufgenommene Kohlensäure geht bei 200° wieder fort. Vgl. III, 222. — 2. Wird durch Kohlensäure aus verdünnter Bleizuckerlösung krystallisch gefällt. H. Rose. — 3. Wässrige Lösungen von salpeters. Bleioxyd und kohlens. Kali (als Verunreinigung von chroms. Kali) sehr langsam zusammentretend, bilden Krystalle von der Form und den Eigenschaften des Weißbleierzes. Drevermann (*Ann. Pharm.* 89, 33; *J. B.* 1853, 7). — 4. Eine vor Luftzutritt nicht ganz geschützte gesättigte Lösung von kohlens. Natron und kohlens. Kupferoxyd, in welche eine mit Platin umwundene Bleiplatte eintaucht, erzeugt auf dieser in 7 Jahren Krystalle von Weißbleierz. Becquerel (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7).

Eigenschaften. Weißbleierz ist rhombisch, isomorph mit Aragonit, Strontianit, Witherit und Kalisalpeter. Krystalle meist von prismatischem Habitus. P = 130°0′ (makrod. Polk.), 92°19′ (brachyd. Polk.), 108°28′ (Mittelk.). Außerdem: $0P$, ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{3}$, $\infty P^{5}/_{3}$; die Domen $^{1}/_{3}P\bar{\infty}$, $^{1}/_{2}P\bar{\infty}$, $P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$; $^{1}/_{3}P\breve{\infty}$, $^{1}/_{2}P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$; $3P\breve{\infty}$, $4P\breve{\infty}$; die Pyramiden $^{1}/_{3}P$, $^{1}/_{2}P$, P, $2P\breve{2}$, $2P\bar{2}$, $P\breve{2}$, $P\breve{3}$. — ∞P = 117°13′; $P\breve{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = 108°13′; $2P\breve{\infty}$ (ebenso) = 69,18′; $4P\breve{\infty}$ (ebenso) = 38°8′; $^{1}/_{2}P\breve{\infty}$ = 140°14′. Diejenigen Formen, in welchen neben P noch $2P\breve{\infty}$, und neben ∞P noch $\infty P\breve{\infty}$ vorkommt, erscheinen wie hexagonal. Sehr häufig Zwillinge nach dem Gesetz: Zwillingsebene = ∞P; Berührungs- und Durchkreuzungszwillinge, auch Drillinge. (Die Winkel nach Mohs, *Phys.*, Wien 1839, 2, 137.) — Spec. Gew. 6,465, Mohs; 6,60. Smith. Härter als Kalkspath = 3 bis 3,5. Farblos, durchsichtig, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen. — Das künstliche Salz ist ein weißes Pulver, nach Karsten von 6,4277 spec. Gew.; das heiß gefällte besteht nach Phillips aus sehr kleinen sechsseitigen Tafeln. S. oben. — Das kohlens. Bleioxyd verliert beim Glühen die Kohlensäure; löst sich höchst unbedeutend in reinem Wasser; reichlicher in salmiakhaltendem, besonders beim Erhitzen. 1 Th. Salz löst sich in 50551 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 23450 Th. Wasser, welches wenig essigs. Ammoniak, außerdem kohlens. und freies Ammoniak enthält, und in etwas weniger Wasser, welches viel salpeters. Ammoniak nebst kohlens. und freiem Ammoniak enthält. Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 124). — Kohlens. Bleioxyd wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen durch Lösungen von schwefels. Alkalien zu schwefels. Bleioxyd. Rose (*Pogg.* 95, 284; *J. B.* 1855, 276).

			Klaproth. Leadhills.	Bergemann. Eifel.	Berzelius. Künstlich.	Proust.
PbO	223	83,52	83,67	83,51	83,46	83,85
CO^2	44	16,42	16,33	16,49	16,54	16,15
$Pb.O^2.CO$	267	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Klaproth (*Beitr.* 3, 167). — Bergemann (*Chem. Unters.* 167, 175). Diese und andere Analysen von Weißbleierz auch in *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 701.

Die *Bleierde* ist erdiges neutrales kohlens. Bleioxyd von 5,4 spec. Gew. — Der *Zinkbleispath* hält neben kohlens. Bleioxyd 7 Proc. kohlens. Zinkoxyd. Kersten (*Schw.* 65, 365).

c. $4PbO,5CO^2$? (Rechn. 80,22 Proc. PbO, 19,78 CO^2.) — Neutrales salpeters. oder essigs. Bleioxyd, kalt mit $^{2}/_{3}$-gesättigtem kohlens. Natron gemischt, geben ohne merkliche Entwicklung von Kohlensäure einen weißen schweren Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnlich, 80 Proc. Bleioxyd und 20 Kohlensäure haltend. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 29, 286).

d. *Saures.* — Das kohlens. Bleioxyd ist in wässriger Kohlensäure sehr wenig löslich. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr wieder geklärt. Wetzlar. Blei, mit wässriger Kohlensäure in einem lufthaltendem Gefäße übergossen, läuft erst am zweiten Tage an, die nicht getrübte Flüssigkeit bräunt sich stark mit Schwefelwasserstoff und giebt beim Kochen einen geringen weißen Niederschlag. Aber Spuren verschiedener Salze in kohlensäurehaltendem Wasser hindern die Lösung des Bleis. Tünnermann. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr fast ganz wieder geklärt. Das Gemisch röthet Lackmus, und trübt sich beim Erhitzen oder mit kohlens. Natron. Wetzlar. — Aus Bleiessig durch Kohlensäure gefälltes Bleiweiß löst sich in wässriger Kohlensäure; die Lösung hält $^{1}/_{6000}$ bis $^{1}/_{5000}$ Oxyd, trübt sich mit gesättigtem und halb-gesättigtem kohlens. Kali und bräunt sich mit Schwefelwasserstoff. Yorke. Nach Fr. Jahn (*Ann. Pharm.* 28, 117) löst sich das kohlens. Bleioxyd nicht in wässriger Kohlensäure. Unter (4 bis 6 Atmosphären) Druck gesättigtes Kohlensäurewasser löst Bleiweiß nur spurweise, durch Fällung mit

kohlens. Natron dargestelltes Salz löst sich reichlicher. 1000 Th. dieser Lösung hielten 0,5 Th. neutrales kohlens. Bleioxyd. WAGNER (*Anal. Zeitschr.* 6, 167; *J. B.* 1867, 136).

Blei und Bor.

Borsaures Bleioxyd. — I. *Durch Schmelzung.* — a. 112 Th. Bleioxyd, mit 24 Th. Borsäure zusammengeschmolzen, liefern ein gelbes, sehr weiches Glas von 6,4 spec. Gew., sich schon unter siedendem Oel erweichend, vollkommen isolirend, und in Schwefelwasserstoffgas durch Bildung von Schwefelblei stark anlaufend. — b. Bei 48 Th. Borsäure ist das Glas weniger gefärbt und härter. — c. Bei 72 Th. Borsäure ist das Glas fast farblos und so hart wie Flintglas, aber von viel stärkerem Brechungsvermögen. FARADAY (*Pogg.* 18, 561).

II. *Durch Fällung.* — a. *Basische Salze.* — Gleiche Atome einfach-bors. Natron und salpeters. Bleioxyd geben in der Kälte einen Niederschlag von $4PbO,3B^2O^3,5H^2O$, welcher beim Auswaschen mit kaltem Wasser zu $2PbO,B^2O^3,2H^2O$ wird. In der Hitze entsteht ein Niederschlag, der nicht ausgewaschen $2PbO,B^2O^3,2H^2O$ hält, mit heißem Wasser ausgewaschen zu $8PbO,3B^2O^3,8H^2O$ wird. — Kalte, sehr verdünnte Lösungen von salpeters. Bleioxyd und Borax geben einen Niederschlag von $9PbO,5B^2O^3,9H^2O$, heiße concentrirte einen solchen von $6PbO,5B^2O^3,6H^2O$, welcher beim Auswaschen mit heißem Wasser zu $4PbO,3B^2O^3,4H^2O$ wird. Heiße, sehr verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag von $2PbO,B^2O^3,2H^2O$. H. ROSE (*Pogg.* 87, 470; *J. B.* 1852, 315).

b. *Neutrales.* — Durch Fällen eines neutralen Bleisalzes mit Boraxlösung und 12- bis 14-stündiges Digeriren mit starkem Ammoniak. Scheint sich auch zu bilden bei unvollständiger Fällung von basisch-essigs. Bleioxyd durch Boraxlösung oder durch eine Lösung von c α oder β in Säure und Uebersättigen mit Ammoniak. HERAPATH. — Nach ROSE bildet sich dieses Salz beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von salpeters. Bleioxyd und Borax und Auswaschen des Niederschlags. — Schweres weißes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich, in verdünnter Salpetersäure und in kochender Essigsäure leicht löslich und durch viel überschüssiges Ammoniak wieder fällbar. Fängt bei 120 bis 150° an sein Wasser zu verlieren und wird, anhaltend auf 230 bis 260° erhitzt, wasserfrei, ohne die Farbe zu verändern. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem farblosen Glase von 5,5984 spec. Gew., weicher als Flintglas. Wird durch Schwefel- und Salzsäure, so wie durch kochendes Kali oder Natron zersetzt. TH. J. HERAPATH (*Phil. Mag.* [3] 34, 375; *J. B.* 1849, 227).

	Bei 100°.		HERAPATH.
PbO	223	71,70	71,66
B^2O^3	70	22,51	21,83
H^2O	18	5,79	6,51
$Pb.O^2.(BO)^2,H^2O$	311	100,00	100,00

c. *Saures.* — α. $2PbO,3B^2O^3,4H^2O$. — Ueberschüssige Boraxlösung schlägt aus Bleisalzen alles Blei nieder. Der Niederschlag hält auf 1 At. PbO 2 At. B^2O^3, dasselbe Verhältniß zeigt sich bei der Fällung durch vierfach-bors. Ammoniak, weil hier Borsäure mit sehr wenig Bleioxyd in der Flüssigkeit bleibt. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 31). — Nach TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 8) hält das durch überschüssigen Borax aus salpeters. Bleioxyd in der Kälte und in der Hitze gefällte Salz auf 3 At. PbO 4 At. B^2O^3; die mit Borsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Boraxlösung fällt einen sehr voluminösen weißen Niederschlag, der 3 At. PbO auf 8 At. B^2O^3 hält. — Man fällt ein Bleisalz in der Siedhitze durch Boraxlösung in reichlichem Ueberschuß. Weißes Pulver. Verliert bei 180 bis 200° 2 At. Wasser. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem Glase von 5,2352 spec. Gew., fast eben so hart wie Flintglas. HERAPATH.

	Bei 100°.		Herapath.
2 PbO	446	61,25	62,31
3 B^2O^3	210	28,85	28,29
4 H^2O	72	9,90	9,40
$2PbO,3B^2O^3,4H^2O$	728	100,00	100,00

β. $PbO,2B^2O^3,4H^2O$. — Durch Kochen von b oder c*α* (in noch feuchtem Zustande) mit einer concentrirten Borsäurelösung. Leichtes amorphes Pulver. Verliert bei 200 bis 230° 3 At. H^2O. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem blasigen Glase, etwas härter als Flintglas. Herapath.

	Bei 100°.		Herapath.
PbO	223	51,26	52,25
2 B^2O^3	140	32,19	31,81
4 H^2O	72	16,55	15,94
$PbO,2B^2O^3,4H^2O$	435	100,00	100,00

Blei und Phosphor.

A. *Phosphorblei*. — a. Indem man Phosphor auf schmelzendes Blei wirft, oder Bleifeile mit gleichviel Phosphorglas, oder Chlorblei mit Phosphor glüht, erhält man eine, höchstens 15 Proc. Phosphor haltende Verbindung von der Farbe des Bleis, mit dem Messer schneidbar, aber beim Hämmern in Blättchen zerfahrend, welche an der Luft bald anläuft, vor dem Löthrohr eine Phosphorflamme giebt und ein Bleikorn läßt. Pelletier (*Ann. Chim.* 13, 114). Nach I, 2, 100 scheint Phosphorblei nicht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile darstellbar zu sein. — b. Phosphorwasserstoffgas, 2 Stunden lang durch Bleizuckerlösung geleitet, giebt einen braunen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr mit Phosphorflamme zu schön krystallisirendem phosphors. Bleioxyd verbrennt. H. Rose (*Pogg.* 24, 326). S. auch phosphorigs. Bleioxyd c.

B. *Unterphosphorigsaures Bleioxyd*. — 1. Ueberschüssiges Bleioxyd liefert mit kalter wässriger unterphosphoriger Säure eine alkalisch reagirende Lösung, welche, mit unterphosphoriger Säure neutralisirt, das neutrale Salz in schwach sauer reagirenden Krystallblättern fallen läßt. Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Oxyd wird daraus unter Bildung von Phosphorsäure Blei reducirt. H. Rose (*Pogg.* 12, 288). — 2. Durch Digeriren von verdünnter wässriger unterphosphoriger Säure mit frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen erhält man kleine, schwach rhombische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft, Lackmus röthend, bei 100° kein Wasser verlierend. Wurtz (*Ann. Pharm.* 43, 327). — Entwickelt, in einer Retorte geglüht, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas und läßt phosphors. Bleioxyd, dem sehr wenig Phosphoroxyd beigemengt ist. Löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem, nicht in Weingeist, welcher es aus der wässrigen Lösung in perlglänzenden Schuppen fällt. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Ueberschüssiges Ammoniak fällt ein 91,29 Proc. Oxyd, 1,57 P^2O und 7,14 Wasser haltendes Pulver; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Kochen Flocken ab, welche nach dem Trocknen 86,63 Oxyd, 4,58 P^2O und 8,79 Wasser halten; die Flüssigkeit behält noch Bleioxyd gelöst. H. Rose.

	Krystallisirt.		Wurtz.
PbO	223	66,17	66,05
P^2O	78	23,15	23,15
2 H^2O	36	10,78	10,80
$Pb.O^2.(PH^2O)^2$	337	100,00	100,00

Die durch Sättigung der wässrigen unterphosphorigen Säure mit Bleioxyd erhaltene alkalische Flüssigkeit, in verschlossener Flasche längere Zeit kalt aufbewahrt,

setzt ein sandartiges Pulver ab, und wird hierdurch, weil einfach-saures Salz gelöst bleibt, Lackmus röthend. H. Rose. — Wurtz vermochte kein basisches Salz darzustellen; unterphosphorigs. Alkali fällt nicht den Bleiessig; aber das Gemisch trübt sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, unter Entwicklung von reinem Wasserstoff und Fällung von phosphorigs. Bleioxyd, welches auch das von H. Rose bemerkte sandartige Pulver ist. — Eine hierher gehörende Verbindung eigenthümlicher Art erhielt Grotthuss (Dessen *Phys.-chem. Forsch.* 1, 106).

C. *Phosphorigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* $4PbO,P^2O^3,2H^2O$. — Man digerirt einige Wochen das frischgefällte Salz c mit wässrigem Ammoniak und wäscht mit Weingeist. — Liefert beim Glühen in einer Retorte unter Schwärzung phosphorfreies Wasserstoffgas und einen Rückstand, welcher in 100 Th. 87,03 PbO und 12,97 P^2O^5 hält. — Beim Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen werden 99,92 Proc. des Salzes an phosphors. Bleioxyd erhalten, worin 85,80 Th. Oxyd. H. Rose (*Pogg.* 9, 222).

			H. Rose.
4 PbO	892	85,93	85,81
P^2O^3	110	10,59	10,05
2 H^2O	36	3,48	
$4PbO,P^2O^3,2H^2O$	1038	100,00	

b. $3PbO,P^2O^3,H^2O$. — Aus basisch-essigs. Bleioxyd und phosphorigs. Ammoniak erhält man ein Salz von nicht ganz constanter Zusammensetzung. Gefunden 2,7 bis 3,0 Proc. Wasser, 82 Proc. Bleioxyd (Rechn. 2,39 und 83,94). Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 214).

c. *Gesättigtes.* — Man fällt Bleizucker mit phosphorigs. Ammoniak, H. Rose (*Pogg.* 9, 42), oder neutralisirt phosphorige Säure nicht ganz mit kohlens. Bleioxyd. Rammelsberg. Berzelius fällt die mit Ammoniak unvollständig neutralisirte Lösung von Phosphorchlorür mit heißem wässrigem Chlorblei, doch ist nach Rose dann das Chlorblei nicht zu entfernen. — Weißes lockeres Pulver, welches nach dem Trocknen neben Vitriolöl in der Wärme noch 2,7 Proc. Wasser verliert. Rammelsberg. Entwickelt beim Erhitzen Wasserstoff [nach H. Rose (*Pogg.* 9, 221) mit viel schwerentzündlichem Phosphorwasserstoff, nach Rammelsberg ohne solches], ein Sublimat von Phosphor (durch Einwirkung von Wasserstoff auf das Pyrophosphat gebildet), und läßt einen grauen geschmolzenen Rückstand, welcher ein Gemenge von pyrophosphors. Bleioxyd und Phosphorblei ist. Rammelsberg (*Pogg.* 132, 489). Kalte Salpetersäure löst das Salz unzersetzt, durch Abdampfen mit Salpetersäure und Erhitzen werden 102,2 Proc. pyrophosphors. Bleioxyd erhalten. Berzelius (Rechn. 102,44). — Entwickelt mit warmem Vitriolöl schweflige Säure. Wurtz. — Löst sich sehr wenig in wässriger phosphoriger Säure, H. Rose, durch Ammoniak in weißen Flocken fällbar. Wurtz.

			Berzelius.	Rammelsberg.
Pb	207	72,12	72,17	72,14
H	1	0,35		
P	31	10,80		
3 O	48	16,73		
$Pb.O^2.PHO$	287	100,00		

D. *Orthophosphorsaures Bleioxyd.* — I. *Basisches.* $4PbO,P^2O^5$. — Beim Glühen von salpeter-phosphors. Bleioxyd erhalten. Wird in der Hitze blaßgelb, beim Erkalten vollkommen weiß. (Gef. 6,4 Proc. P, 79,8 Proc. Pb; Rechn. 6,00; 80,08). Gerhardt (*Compt. chim.* 1849, 234; *Ann. Pharm.* 72, 85).

II. *Normale Salze.* — a. *Gesättigtes.* — 1. Man digerirt b mit wässrigem Ammoniak. — 2. Man fällt Bleizucker durch (nicht hinreichendes

HEINTZ) $^2/_3$-gesätt. phosphors. Natron, wobei Essigsäure frei wird. BERZELIUS. Die durch fractionirte Fällung einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron durch überschüssiges essigs. Bleioxyd entstehenden Niederschläge halten sämmtlich dieses Salz mit (in lufttrockenem Zustande) 3 bis 4 At. Wassser. J. H. FISCHER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 15, 179; *J. B.* 1866, 238). — Weiß. Das bei 130° getrocknete Salz verliert beim Glühen noch etwas an Gewicht. HEINTZ (*Pogg.* 73, 119; *J. B.* 1847 u. 1848, 343). Weniger leicht schmelzbar als das geglühte Salz b; wird auf Kohle vor dem Löthrohr zu diesem, während das dritte Atom Bleioxyd reducirt wird. BERZELIUS. MITSCHERLICH. — Die verdünnten Lösungen von salpeters. Bleioxyd und $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron geben stets einen von salpeters. Salz freien Niederschlag, sobald nur die Flüssigkeit keine concentrirte Salpetersäure hält. Der Niederschlag ist ein Gemenge von a und b, um so reicher an a, je größer der Ueberschuß an phosphors. Natron. HEINTZ. — Durch Zusatz von salpeters. Bleioxyd zu überschüssigem $^2/_3$-phosphors. Natron erhält man das Salz a. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 505; *J. B.* 1847 u. 1848, 345). Doch hält es gewöhnlich wechselnde Mengen von salpeter-phosphors. Bleioxyd und ist davon durch Behandeln mit kochendem Wasser zu befreien. Gießt man $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron zu überschüssigem salpeters. Bleioxyd, so bildet sich salpeter-phosphors. Bleioxyd. Vergl. dieses. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234).

	Geglüht.		BERZELIUS.	HEINTZ (1).	HEINTZ (2).
3 PbO	669	82,49	82,52	82,82	82,99
P^2O^5	142	17,51	17,48	17,18	17,01
$Pb^3.O^6.(PO)^2$	811	100,00	100,00	100,00	100,00

b. $^2/_3$-*Gesättigtes.* — 1. Man fällt eine kochende Lösung von salpeters. Bleioxyd durch wässrige Phosphorsäure. HEINTZ. Der nach BERZELIUS und MITSCHERLICH durch Zutropfen einer ungenügenden Menge von $^2/_3$-gesättigtem phosphorsauren Natron zu einer heißen wässrigen Chlorbleilösung entstehende Niederschlag ist eine Verbindung von a mit Chlorblei. Auch der aus heißer Chlorbleilösung durch $^1/_3$-gesättigtes phosphorsaures Natron entstehende Niederschlag hält Chlor und ist ein Gemenge von b und der genannten Verbindung von a mit Chlorblei. HEINTZ. Auch nach GERHARDT ist die nach der Weise von BERZELIUS und MITSCHERLICH erhaltene Verbindung chlorhaltig. — 2. Durch Erhitzen von pyrophosphors. Bleioxyd mit Wasser auf 250° erhält man Krystallnadeln von $^2/_3$-gesättigtem orthophosphors. Salz. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 444). — Glänzend weißer, krystallischer Niederschlag, aus mikroskopischen dünnen Blättchen bestehend. Bleibt beim Glühen vollkommen weiß, giebt Wasser ab und verwandelt sich in wasserfreies Salz E. Schmilzt vor dem Löthrohr; beim Erkalten zeigt sich zwar die von FUCHS (*Schw.* 18, 292) beobachtete Erscheinung, daß die Perle eine krystallisch-eckige Gestalt annimmt, doch nicht so vollkommen, wie bei den Verbindungen von a mit Chlorblei; auch zeigt sich keine Feuererscheinung. HEINTZ. — Das Salz schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, ohne Reduction des Bleis. H. ROSE. Es liefert, mit Kohle stark geglüht, Blei und sich verflüchtigenden Phosphor. Es wird durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt; löst sich in Salpetersäure und in wässrigem Kali und Natron, nicht in Wasser und Essigsäure, aber nach BRETT in kalter Salmiaklösung, daraus durch einen großen Ueberschuß von Ammoniak vollständig fällbar.

			HEINTZ. (1)	DEBRAY. (2)
2 PbO	446	73,60	73,50	71,5
P^2O^5	142	23,43	23,62	
H^2O	18	2,97	2,94	3,4
$PbH.O^3.PO$	606	100,00	100,06	

	Geglüht.		BERZELIUS.	BERTHIER.
2 PbO	446	75,85	76	77,5
P^2O^5	142	14,15	24	22,5
$Pb^2.O^4.P^2O^3$	588	100,00	100	100,0

Auch das durch Fällung von heißer Chlorbleilösung durch überschüssiges ²/₃-gesättigtes phosphors. Natron gebildete Salz, in welchem BERZELIUS nach dem Glühen 4 At. PbO auf 3 At. P^2O^5 fand, ist nach HEINTZ eine Verbindung von a mit Chlorblei und Wasser.

c. *Saures.* — Das Blei löst sich in wässriger Phosphorsäure, unter Mitwirkung der Luft, langsam auf; a und b lösen sich sparsam darin; die Lösung giebt beim Abdampfen einige körnige Krystalle.

E. *Pyrophosphorsaures Bleioxyd.* — Durch Fällen eines Bleisalzes mit pyrophosphors. Natron. Löst sich in einem Ueberschuß desselben. STROMEYER. Bei Ueberschuß von pyrophosphors. Natron hält der Niederschlag Alkali. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 305). Vergl. Blei und Natrium. Zersetzt sich beim Kochen mit ²/₃-gesättigtem orthophosphors. Natron in phosphors. Bleioxyd und in pyrophosphors. Natron. STROMEYER. — Weißes amorphes Pulver, löslich in Salpetersäure, Kali, unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 133). — In verschlossenen Röhren mit Wasser auf 280 bis 300° erhitzt, zerfällt es in D, a und saures Salz, welches sich jedoch selbst theilweise in D, a und freie Phosphorsäure zersetzt. REYNOSO (*Compt rend.* 34, 795; 36, 511; *J. B.* 1852, 319).

		Geglüht.		SCHWARZENBERG.	WINKLER.
2 PbO	446	75,85		76,29	74,66
P^2O^5	142	14,15		24,17	25,34
$Pb^2.O^4.P^2O^3$	588	100,00		100,00	100,00

WINKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 5, 304). Das bei 100° getrocknete Salz verlor beim Glühen 2,92 Proc. Wasser (Rechn. für 1 At. H^2O = 2,95). SCHWARZENBERG. Nach GERHARDT ist das aus überschüssigem salpeters. Bleioxyd durch pyrophosphors. Natron erzeugte Salz das reine (wasserfreie?) Salz $Pb^2.O^4.P^2O^3$.

F. *Metaphosphorsaures Bleioxyd.* — Salpeters. Bleioxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, giebt einen in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag. PERSOZ.

a. *Dimetaphosphorsaures.* — Scheidet sich beim Vermischen von stark verdünntem dimetaphosphors. Natron mit überschüssigem salpeters. Bleioxyd in kleinen, ziemlich deutlichen Krystallen aus, doch stets mit geringen Mengen von salpeters. Bleioxyd verunreinigt. — Dimetaphosphors. Ammoniak giebt mit Bleisalzen augenblicklich einen amorphen Niederschlag. Vergl. Blei und Stickstoff. — Schmilzt in der Glühhitze ohne Aufblähen und erstarrt zum durchsichtigen Glase. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 253; *J. B.* 1849, 237).

			FLEITMANN.
PbO	223	61,09	60,3
P^2O^5	142	38,91	
$Pb.O^2.P^2O^4$	365	100,00	

b. *Trimetaphosphorsaures.* — Wird eine mäßig concentrirte Lösung von trimetaphosphors. Natron mit der äquivalenten Menge salpeters. Bleioxyd (nicht mit essigs. oder Chlorblei) vermischt, und die wenn nöthig filtrirte Lösung sich selbst überlassen, so erhält man Krystalle, die dem monoklinischen Systeme anzugehören scheinen und ihr Wasser beim Erhitzen unter Aufschäumen verlieren. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 304; *J. B.* 1847 u. 1848, 357).

			FLEITMANN u. HENNEBERG.
3 PbO	669	58,23	58,10
3 P^2O^5	426	37,07	36,83
3 H^2O	54	4,70	5,07
$Pb^3.O^6.(P^3O^6)^2,3H^2O$	1149	100,00	100,00

c. *Tetrametaphosphorsaures.* — Man erhitzt Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure. Das sich anfangs ausscheidende Salz löst sich bald in der überschüssigen Säure; durch allmähliches Abkühlen der klar geschmolzenen Masse erhält man große säulenförmige Krystalle. Gewöhnlich bildet das Ganze eine verworrene Krystallmasse, zusammengekittet durch die glasige Masse der überschüssigen Phosphorsäure, die jedoch einen Theil des Bleioxyds aufgelöst hält und nur schwierig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. — In Wasser unlöslich. Schmilzt in starker Glühhitze und gesteht bei raschem Erkalten zur amorphen Masse. — Wird beim Kochen mit Säuren leichter zersetzt, als die übrigen unlöslichen metaphosphors. Salze; durch Schwefelwasserstoffalkalien mit Leichtigkeit schon in der Kälte. Fleitmann (*Pogg.* 78, 353; *J. B.* 1849, 241).

			Fleitmann.
2 PbO	446	61,09	
2 P^2O^5	284	38,91	40,19
$Pb^2.O^4.P^4O^8$	730	100,00	

G. *Phosphorsaures Bleihyperoxyd.* — Durch Schütteln von Mennige mit mäßig concentrirter Phosphorsäure erhält man eine farblose, stark oxydirende Flüssigkeit, aus welcher das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt werden kann. Sie verliert in der Kälte sehr langsam, in der Siedhitze rascher unter Sauerstoffentwicklung, aber ohne Abscheidung von Hyperoxyd, ihre oxydirenden Eigenschaften. Schönbein (*Verh. d. naturforsch. Ges. in Basel*, 1; *J. B.* 1858, 189).

Blei und Schwefel.

A. *Viertel-Schwefelblei.* — Glüht man ein Gemenge von 100 Th. Bleiglanz und 84 Blei im gut verschlossenen Kohlentiegel 1/4 Stunde lang stark, so erhält man 144 Th. eines matten, bleifarbigen, feinkörnigen, halb-geschmeidigen, weichen Gemisches, auf der Schnittfläche dunkelbleigrau, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 36 Proc. schwefels. Bleioxyd liefernd, also 3,96 Proc. Schwefel haltend (Rechn. für Pb^4S = 3,72). Bredberg (*Pogg.* 17, 274).

B. *Halb-Schwefelblei.* — 1. Verfährt man, wie bei Viertel-Schwefelblei, nur daß das Gemenge, statt im Kohlentiegel, im irdenen Tiegel, mit Boraxglas bedeckt, geschmolzen wird, so erhält man 150 Th. eines etwas spröderen Gemisches, von dunkelbleigrauer Farbe, kleinblättrigem Bruche, 7,21 Proc. Schwefel haltend (Rechn. für Pb^2S = 7,17). Bredberg. — 2. Beim Rothglühen von schwefels. Bleioxyd im Kohlentiegel bleibt, weil sich schweflige Säure verflüchtigt, Halb-Schwefelblei, welches bei heftigerem Glühen theils verdampft, theils unter Rücklassung von Blei zersetzt wird. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 240).

C. *Einfach-Schwefelblei.* — Findet sich als *Bleiglanz*, mit Silber, häufig auch mit Zink, Kadmium, Antimon, Kupfer, Eisen und zuweilen mit Selen verunreinigt. Es giebt Schwefelblei von der Form des Buntbleierzes, woraus es sich bildete. — Bildet sich: 1. Beim Vermischen des Schwefels mit schmelzendem Blei, unter Erglühen der Masse. Ein Gemenge von gleichen Atomen feinvertheilten Bleis und Schwefels, in einer Glasröhre am einen Ende so weit erhitzt, daß die Verbindung erfolgt, brennt nur in dem Falle fort, wenn die Röhre zuvor in kochendem Wasser erhitzt wurde. Bleistreifen, die ziemlich dick sein können, verbrennen im Schwefeldampf unter lebhaftem Erglühen und Herabfallen halb-geschmolzener Kugeln von Schwefelblei. Winkelblech (*Ann. Pharm.* 20, 37). — 2. Beim Erhitzen des Bleioxyds mit überschüssigem Schwefel. — 3. Wenn man Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffalkalien mit Bleioxyd oder seinen Salzen zusammenbringt. Vergl. Bleisalze und (9). Aus essigs. Bleioxyd gefällt, reißt es einen Theil dieses Salzes mit nieder. Völlig rein erhält man es durch Behandeln des gut ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff,

nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und gelindes Erhitzen zuerst in trocknem Schwefelwasserstoff, dann in trocknem Wasserstoff. RODWELL (*Chem. Soc. Q. J.* [2] 1, 42; *J. B.* 1863, 243). — Krystallisch wird es erhalten: 4. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorblei bei hoher Temperatur. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). — 5. Durch Erhitzen von amorphem Schwefelblei und mit Schwefelwasserstoff unter hohem Druck gesättigtem Wasser in zugeschmolzenen Röhren. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 317). — 6. Man mischt gepulvertes Schwefelblei mit Kreide und erhitzt im Tiegel zum Rothglühen. Nach dem Erkalten sind die Tiegelwände mit deutlichen Krystallen überzogen. STOLBA (*J. pr. Chem.* 89, 122; *J. B.* 1863, 242). — 7. Man glüht amorphes, bei 100° getrocknetes Schwefelblei in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlensäure, wodurch es sein Volum um $^1/_3$ vermindert und krystallisch wird. Gleichzeitig sublimirt das krystallische Schwefelblei theilweise. RODWELL. Vergl. Zersetzungen. — 8. Durch Erhitzen von Bleisilicaten im Schwefeldampf bei sehr hoher Temperatur. SIDOT (*Compt. rend.* 62, 999; *J. B.* 1866, 4). — 9. Mit einer genügenden Menge von Salpetersäure versetzte Bleilösungen geben durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schweres, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Schwefelblei. 3 Grm. salpeters. Bleioxyd, in 250 Ccm. 10-proc. Salpetersäure gelöst, geben bei 15° Würfel von 0,019 Mm., bei 40 bis 90° von 0,025 bis 0,028 Mm. Seite. — Mit Essigsäure stark angesäuerte Bleilösungen geben immer amorphes Schwefelblei. MUCK (*Zeitschr. Chem.* 1868, 241; *J. B.* 1868, 247). — 10. Beim Erhitzen von Bleioxyd im Schwefelkohlendampf. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] 34, 175; *J. B.* 1858, 87). — 11. Durch heftiges Erhitzen von 300 Th. Blei mit 60 Th. Schwefelkies und 5 bis 6 Th. Stärkmehl unter Borax. DE MARIGNY (*Compt. rend.* 58, 967; *J. B.* 1864, 825). — 12. Durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte mit theilweise geröstetem Schwefelkies. DE MARIGNY. — 13. Als BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 53, 106) in einer Glasröhre Zinnober mit Chlormagnesiumlösung übergoß, eine Bleiplatte bis auf den Boden eintauchte, und die Röhre gut verschlossen 6 Wochen lang hinstellte, bildeten sich graue metallglänzende regelmäßige Tetraeder von Schwefelblei; die Flüssigkeit roch nach Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel [?] und entwickelte mit Säuren schweflige Säure; der untere Theil des Bleis war durch Aufnahme von Quecksilber spröde geworden. — 14. Bei längerer Berührung von Stangenschwefel mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat bildeten sich neben amorphem Schwefelblei größere, mit bloßem Auge erkennbare Würfel. FLACH (von MUCK mitgetheilt). — 15. Hängt man einen Beutel mit schwefels. Bleioxyd in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, in dem organische Stoffe faulen, so bildet sich eine Kruste von Schwefelblei. GAGES (*Dana's Syst.*, 5. Aufl., 42). Andere Bildungsweisen s. beim schwefels. Bleioxyd.

Als Hüttenproduct fanden es: HAUSMANN (*Abhandl. d. k. Ges. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26), und zwar nur in Würfeln; COTTA (*Jahrb. Min.* 1850, 432; *J. B.* 1850, 778. — *Gangstudien*, 2, Freiberg 1851; *J. B.* 1851, 827).

Eigenschaften. Der Bleiglanz krystallisirt tesseral, sehr vollkommen spaltbar parallel ∞O∞ (bisweilen in Spuren parallel O. TORREY, *Sill. am. J.* [2] 35, 126; BRUSH, *ebendas.*; *J. B.* 1863, 795). Beobachtet sind die Flächen O, ∞O∞, ∞O, O2, O3, $^3/_2O^3/_2$, 2O2, 3O3 und andere mOm mit hohem m. In den Combinationen pflegt Oktaeder und Hexaeder vorzuherrschen. Zwillinge haben O gemein und die Zwillingsaxe steht senkrecht darauf; sie erscheinen meistens als Durchkreuzungen. — Spec. Gew. des Bleiglanzes 7,25 bis 7,7. Härte = 2,5. Leicht zu pulvern; röthlich-bleigrau; verknistert beim Erhitzen. — In ganz dünnen Schichten läßt er bräunlich-gelbes Licht durch. HENRY (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 353). Das nach (1) dargestellte Schwefelblei ist bleigrau, zeigt krystallisch-körnigen Bruch; nach (6), (8) und (11) bildet es große Krystalle; nach (7) glänzende, mikroskopische

Würfel, Oktaeder und Tafeln, an welchen letzteren das eine Ende stets flach, das andere abgerundet ist. — Das durch Schwefelwasserstoff gefällte ist ein braunschwarzes Pulver (vergl. 9) und hat geschmolzen nach KARSTEN 7,505 spec. Gew. — Schmilzt bei starkem Rothglühen, verdampft bei stärkerer Hitze und sublimirt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt in Würfeln von oft $^1/_{16}$ Zoll Seite. RODWELL.

Zersetzungen. Gefälltes feuchtes Schwefelblei nimmt beim Trocknen an der Luft Sauerstoff auf (bei 50° bis 0,008 Proc., bei 100 bis 120° bis 0,2 Proc.), wodurch schwefligs. Bleioxyd entsteht. Beim Erhitzen auf 125 bis 150° entwickelt das Schwefelblei an der Luft schweflige Säure. Einmal verglimmte es in der Wärme. RODWELL. Schwefelblei aus salpeters. Bleioxyd durch wässriges Schwefelstrontium gefällt, entzündete sich, als es bei 40 bis 50° getrocknet wurde und der Trockne nahe kam, und brannte eine Stunde fort, bis es in schwefels. Bleioxyd verwandelt war. ANTHON (*Repert.* 59, 250). — Das Schwefelblei, gelinde an der Luft geglüht, verliert seinen meisten Schwefel als schweflige Säure, während Blei (ungefähr die Hälfte des sämmtlichen Bleis betragend) und schwefels. Bleioxyd bleiben. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, 441). — Das Schwefelblei löst sich in mäßig starker Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung von Schwefel, und verwandelt sich in rauchender unter heftiger Einwirkung in schwefels. Bleioxyd. — In Salpetersalzsäure zersetzt es sich leicht unter Bildung von schwefels. Bleioxyd und Chlorblei. — In einem Strom von Wasserdampf geglüht, verdampft es zum Theil unzersetzt; doch entwickelt es etwas Wasserstoff und schweflige Säure, während Schwefelblei mit Blei und Bleioxyd bleibt. DESCOTILS. Es entwickelt in Wasserdampf Schwefelwasserstoff und bedeckt sich mit einer dünnen Bleihaut. Zuerst entstehen Schwefelwasserstoff und Bleioxyd; dieses zersetzt sich mit dem übrigen Schwefelblei in Blei und schweflige Säure, durch welche wieder ein Theil des Schwefelwasserstoffs zerstört wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 381). PATTINSON (*Schw.* 56, 201) erhielt viel Schwefelwasserstoff und einen zusammengeschmolzenen Rückstand. — In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung als Chlorblei. — Es wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze langsam und unvollständig in Chlorschwefel und zurückbleibendes Chlorblei. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). Dieses beträgt 114,68 Proc. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 73). — In heißem wässrigen ätzenden Alkali vertheiltes Schwefelblei und selbst feingepulverter Bleiglanz werden durch Chlor in Bleihyperoxyd und schwefels. Alkali verwandelt. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. min.* [5] 4, 221; *J. B.* 1853, 630). — Beim Weißglühen im Kohlentiegel läßt es [unter Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff] zuerst Halb-, dann Viertel-Schwefelblei. FOURNET. — Bei stärkerer Glühhitze zersetzt ein Strom Wasserstoff das Schwefelblei in Schwefelwasserstoff und Blei. DESCOTILS. H. ROSE, welcher nach DESCOTILS' Vermuthung eine schwächere Hitze anwandte, erhielt keine Zersetzung. Nach RODWELL wird bei 100° getrocknetes Schwefelblei beim Glühen im Wasserstoff krystallisch (vergl. 7) und verliert 1,33 Proc. Schwefel. In Kohlenoxyd verliert es bei Rothgluth 0,5 Proc. Schwefel und bildet eine zusammenhängende krystallische Masse, bei Weißgluth noch etwa 0,4 Proc. Schwefel als Schwefelkohlenstoff und bildet glänzende Würfel. RODWELL. 2 Th. Schwefelblei liefern beim Glühen mit 1 Th. kohlens. Natron in einer Porzellanretorte 53 Proc. Blei, unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke, welche Schwefelblei, Schwefelnatrium und viel

schwefels. Bleioxyd hält; bei Glühen im offenen Tiegel erhält man 63 Proc., und bei langsam gesteigertem, lange anhaltendem Erhitzen in einem flachen Gefäße 75 bis 80 Proc., da das sich an der Luft bildende Bleioxyd auf das noch im Schwefelnatrium gelöste Schwefelblei zersetzend wirkt; bei 4 Th. kohlens. Natron auf 1 Th. Bleiglanz ist auf diese Weise die Ausscheidung des Bleis vollständig. Salpeter kann den Luftzutritt vertreten. Kalk oder Baryt, mit Schwefelblei im Kohlentiegel weißgeglüht, zersetzen es theilweise. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 156). — Schwefelblei und Bleioxyd zersetzen sich wechselseitig, ohne zusammenzuschmelzen. Bei 1 At. Schwefelblei mit 2 At. Glätte erhält man blos schwefligs. Gas und metallisches Blei. Bei Ueberschuß von Glätte bleibt diese unzersetzt über dem Blei; bei Ueberschuß von Schwefelblei entsteht ein niedrigeres Schwefelblei. Hält aber die Glätte schon ein anderes Schwefelmetall gelöst, wie Schwefelzink oder Schwefeleisen, dann löst sie das Schwefelblei unzersetzt auf. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 262). Nach DÖBEREINER (*Schw.* 17, 248) läßt sich Schwefelblei mit Bleioxyd unzersetzt zusammenschmelzen. — Beim Glühen von Schwefelblei mit Kupferoxyd erhält man schweflige Säure, Kupfer und eine aus Kupferoxydul und Bleioxyd bestehende Schlacke. KARSTEN (*Schw.* 66, 400). — Eisen scheidet aus dem Schwefelblei, auch aus dem in Schwefelnatrium gelösten, das Blei fast vollständig ab. 10 Th. Schwefelblei, 20 Th. trocknes kohlens. Natron und 2 bis 3 Eisen liefern 77 bis 80 Proc. Blei. BERTHIER. — Frisch gefälltes Schwefelblei schlägt aus den wässrigen Salzen des Kupfer- und Silberoxyds Schwefelkupfer oder -Silber nieder. ANTHON. — Das Schwefelblei wird nicht durch wässrige schweflige Säure zersetzt, und in der Glühhitze nicht durch Kohlenoxyd und Kohlensäure.

			PROUST.	VAUQUELIN.	J. DAVY.	BERZELIUS.	THOMSON. Durham.	SCHILLING. Clausthal.
Pb	207	86,61	86	86,23	86,6	86,64	85,13	85,70
S	32	13,39	14	13,77	13,4	13,36	13,02	14,09
Fe							0,50	
PbS	239	100,00	100	100,00	100,0	100,00	98,65	99,79

THOMSON (*Edinb. Phil. J.* 1829, 256). SCHILLING (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1861, 281; *J. B.* 1861, 970). Analysen von Bleiglanz s. in *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 41; ferner SANDMANN (*Ann. Pharm.* 89, 371; *J. B.* 1854, 809); KERL (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1861, 391; *J. B.* 1861, 970); v. HAUER (*Jahrb. d. geol. Reichsanstalt* 13, 595; *J. B.* 1863, 796); SEIDEL (*Jahrb. Min.* 1864, 855; *J. B.* 1864, 827); KROEBER (*Phil. Mag.* [4] 29, 9; *J. B.* 1865, 867).

D. *Fünffach-Schwefelblei.* — Bleisalze geben mit wässrigem Fünffach-Schwefelkalium einen braunrothen Niederschlag, der in einigen Augenblicken in ein braunes Gemenge von Einfach-Schwefelblei und von Schwefel zerfällt. BERZELIUS.

E. *Unterschwefligsaures Bleioxyd.* — Man schlägt salpeters. Bleioxyd durch unterschwefligs. Kalk nieder, HERSCHEL, oder mischt die heißen verdünnten Lösungen von 2 Th. unterschwefligs. Natron und 3 Th. essigs. Bleioxyd. KESSLER. LETTS (*Chem. News* 22, 238; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 922) fügt Bleizucker zu wässrigem unterschwefligs. Natron und erhält aus der Mutterlauge wasserfreie Krystalle [eines natronfreien Salzes? KR.]. — Weißes Pulver, welches sich schon unter 100° schwärzt; bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, wird es unter Entwicklung schwefligs. Gases zu mit schwefels. Bleioxyd gemengtem Schwefelblei; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme. In 3266 Th. Wasser löslich. HERSCHEL. Es bleibt bei 100° weiß, färbt sich aber bei 200° (schon bei wenig über 100°, PAPE) dunkel. Beim Erhitzen in der Retorte liefert es Schwefel, schweflige Säure und 78,57 Proc. eines grauen pulvrigen Gemenges von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd.

Löst sich in wässrigen unterschwefligs. Alkalien zu Doppelsalzen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 308). Verhalten gegen Phosphorchlorid s. bei diesem.

			HERSCHEL.	RAMMELSBERG.
PbO	223	69,91	70,3	69,34
S^2O^2	96	30,09		
$Pb.O^2.S^2O$	319	100,00		

Mit überschüssigem Bleioxyd versetzte Pentathionsäure verwandelt sich bald in unterschwefligs. Salz. WACKENRODER.

F. *Tetrathionsaures Bleioxyd.* — 1. Aus wässrigem unterschwefligs. Bleioxyd fällt Jod Jodblei, während tetrathions. Bleioxyd mit einer Spur Jodblei gelöst bleibt. FORDOS u. GÉLIS. — 2. Man mischt das aus 2 Th. unterschwefligs. Natron und 3 Bleizucker dargestellte, mit viel warmem Wasser ausgewaschene unterschwefligs. Bleioxyd noch feucht mit 1 Th. Jod und rührt häufig um. Nach einigen Tagen ist Alles in Jodblei und eine Lösung von tetrathions. Bleioxyd verwandelt. KESSLER (*Pogg.* 74, 249; *J. B.* 1847 u. 1848, 376). — 3. Eine Lösung von essigs. Bleioxyd mit concentrirter Tetrathionsäure versetzt, giebt durch Zusatz von Weingeist glänzende Blättchen. KESSLER. — 4. Durch Bleihyperoxyd wird freie Pentathionsäure in heißer Lösung gerade auf in Wasser und tetrathions. Bleioxyd verwandelt: $4(H^2.O^2.S^5O^4) + 5PbO^2 = 5(Pb.O^2.S^4O^4) + 4H^2O$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 151). — 5. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu einem in Wasser suspendirten Gemenge von unterschwefligs. Bleioxyd und Bleihyperoxyd: $2(Pb.O^2.S^2O) + PbO^2 + 2(H^2.O^2.SO^2) = Pb.O^2.S^4O^4 + 2Pb.O^2.SO^2 + 2H^2O$. CHANCEL u. DIACON. — Die Lösung setzt beim Abdunsten auch im Vacuum beständig Krusten ab, von Schwefel, schwefels. und unterschwefligs. Bleioxyd. KESSLER.

	Lufttrocken.		KESSLER (3).
PbO	223	47,75	47,87
S^4O^5	208	44,54	
2 H^2O	36	7,71	
$Pb.O^2.S^4O^4,2H^2O$	467	100,00	

G. *Trithionsaures Bleioxyd.* — Wässrige Trithionsäure giebt mit Bleioxydsalzen einen weißen, sich in der Wärme schwärzenden Niederschlag. LANGLOIS.

H. *Schwefligsaures Bleioxyd.* — Durch Doppelzersetzung. Weißes, geschmackloses Pulver; entwickelt in der Hitze schwefligs. Gas, und läßt ein Gemenge aus Schwefelblei und schwefels. Bleioxyd; wird durch concentrirte Salpetersäure in schwefels. Bleioxyd verwandelt; entwickelt mit Schwefelsäure oder Salzsäure schweflige Säure. In Wasser unlöslich.

			GAY-LUSSAC.	THOMSON.
PbO	223	77,7	78	74,5
SO^2	64	22,3	22	25,5
$Pb.O^2.SO$	287	100,0	100	100,0

I. *Unterschwefelsaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — *α.* Man zersetzt *β* oder b durch überschüssiges Ammoniak. Zartes, weißes Pulver, alkalisch reagirend, ungefähr 81 Th. (10 At.) Oxyd, 5 Th. (1 At.) Säure und 14 Th. (20 At.) Wasser haltend, durch Kohlensäure zersetzbar, sehr schwierig in Wasser löslich. — *β.* Man versetzt die Lösung von b mit einer unzureichenden Menge Ammoniak. Sehr zarte, weiße Nadeln, alkalisch reagirend. Wird bei der Digestion mit Salpetersäure in 85,09 Proc. schwefels. Bleioxyd verwandelt, worauf Schwefelsäure aus der Flüssigkeit noch 11 Proc. schwefels. Bleioxyd fällt (Rechn. für $2PbO,S^2O^5,2H^2O$ = 96,81 Proc. $Pb.O^2.SO^2$). Tritt an die Kohlensäure der Luft das überschüssige Bleioxyd ab. Schwierig in Wasser löslich. HEEREN (*Pogg.* 7, 171).

b. *Neutrales.* — Man löst bei gelinder Wärme kohlens. Bleioxyd in wässriger Unterschwefelsäure und läßt freiwillig verdunsten. Große farblose luftbeständige Krystalle, mit denen des unterschwefels. Strontians und Kalks fast übereinstimmend. Hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. R = 83°28′ (Polkante); seine Polkanten abgestumpft durch ausgedehntes —1/2R (111°48′); außerdem 0P. Sehr häufig Zwillingskrystalle nach dem Gesetze: Zwillingsebene parallel 0P; Zwillingsaxe die Hauptaxe. Von sehr süßem, etwas herbem Geschmack. Giebt beim Glühen 69,36 Proc. schwefels. Bleioxyd (Rechn. 69,02). Sehr leicht in Wasser löslich. HEEREN.

			HEEREN.
PbO	223	50,8	51,04
S^2O^5	144	32,8	33,01
4 H^2O	72	16,4	15,95
$Pb.O^2.S^2O^4,4H^2O$	439	100,0	100,00

K. *Schwefelsaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — 1. Wässriges Ammoniak entzieht dem Salz b bei der Digestion genau die Hälfte der Schwefelsäure. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 281; *Chem. Centr.* 1847, 595). — 2. Neutrales schwefels. Bleioxyd wird durch Zusatz von Bleioxyd viel leichtflüssiger. 1 At. Bleioxyd giebt mit 1 At. schwefels. Bleioxyd ein farbloses, sehr schmelzbares Gemisch, beim Erkalten in wasserhellen Säulen anschießend; mit 2 At. schmilzt es bei anfangender Weißglühhitze und liefert einen faserigen Schmelz; mit 4 oder 8 At. schwefelsaurem Bleioxyd giebt es ein weißes, durchscheinendes, etwas krystallisches Glas. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 287). — 3. Wird durch Versetzen einer heißen Lösung von überschüssigem schwefels. Natron mit einer Lösung von zweibasisch-ameisens. Bleioxyd als weißer krystallischer Niederschlag erhalten, aus mikroskopischen, ziemlich großen, wasserhellen Nadeln oder schmalen, oftmals gezahnten Blättchen bestehend. Aus kalten Lösungen scheidet er sich sogleich amorph ab, wird aber allmählich theils zu klaren Krystallen, theils zu undurchsichtigen, mit kleinen Nadeln besetzten Körnern. Nicht ganz unlöslich in Wasser; wird von Säuren, selbst von verdünnter Essigsäure, unter Bildung eines Bleisalzes und Abscheidung von b zersetzt. Schmilzt beim Erhitzen leichter als b und wird gelb, aber beim Erkalten wieder weiß. Ueber Chlorcalcium getrocknet, verlor es bei starker und anhaltender Hitze nur 0,4 Proc. Wasser, war also wasserfrei. BARFOED (*Overs. over Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, Nr. 3, 13).

			BARFOED (3).
2 PbO	446	84,79	84,67
SO^3	80	15,21	15,33
$2PbO,SO^3$	526	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Kommt natürlich vor als *Bleivitriol.* Es giebt Bleivitriol aus Bleiglanz erzeugt, noch nach den Würfelflächen spaltbar. — Bildet sich 1. beim Erhitzen des Vitriolöls mit Blei. Ueber die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Blei s. Bleioxyd, Bildung 4 (III, 207). — 2. Langsam beim Zusammenbringen von Blei mit wässriger Schwefelsäure und Luft. — 3. Beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit Bleioxyd und seinen Salzen. Vergl. STAS (III, 204). — 4. Beim Zusammenbringen der schwefligen Säure mit rothem oder braunem Bleioxyd. Bleioxyd nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nicht den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf. H. ROSE (*Pogg.* 32, 94). — Als KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 366) in einer Vitriolölfabrik die Dämpfe aus der ersten Bleikammer in mehrere andere leitete, um alle Schwefelsäure zu verdichten, wurden, wegen Vorherrschen von Untersalpetersäure, die Bleiplatten schnell zerfressen, unter

Bildung von schwefels. Bleioxyd in Gestalt von seidenglänzenden Nadeln und Blättchen von 6,07 spec. Gew. — Nach 7-jähriger Einwirkung von Bleiglanz auf die gemischten Lösungen von Kupfervitriol und Kochsalz hatte sich u. a. schwefels. Bleioxyd in den Formen des natürlichen abgeschieden. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7). — Krystallisch wird es auch erhalten: 5. Durch Zusammenschmelzen von schwefels. Kali mit Chlorblei als schweres weißes Pulver aus Tafeln bestehend. MANROSS (*Ann. Pharm.* 82, 348; *Chem. Centr.* 1852, 726). — 6. Ueberschichtet man eine Lösung von schwefels. Kali mit Wasser und hängt in die Wasserschicht einen Platindraht mit einigen Grm. angeschmolzenem Chlorblei, so bilden sich nach einigen Wochen Krystalle von der Form des Bleivitriols. MANROSS. — 7. Durch sehr langsame Einwirkung eines löslichen schwefels. Salzes auf ein lösliches Bleisalz (mittelst eines als Heber wirkenden Fadens). MACÉ (*Compt. rend.* 36, 825; *J. B.* 1853, 7).

Als Hüttenproduct fand es HAUSMANN (*Abh. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26).

Eigenschaften. Bleivitriol ist rhombisch, isomorph mit Baryt, Cölestin und Aragonit.— $P\bar{\infty}$ = 76°17′; $P\breve{\infty}$ = 104°25′; $\infty P\breve{2}$ = 78°46′; P = 89°38 (makrodiagonale Polkante), 128°49′ (brachydiagonale Polkante), 112°18′ (Mittelkante). Die Krystalle, welche einen großen Formenreichthum zeigen, sind gewöhnlich von prismatischem Habitus, indem sie bald nach der Hauptaxe, bald nach einer der beiden Nebenaxen ausgedehnt sind. Die Winkel zeigen oft große Abweichungen. Spaltbar parallel $P\breve{\infty}$ und parallel $\infty P\breve{\infty}$, wenig vollkommen. KOKSCHAROW (*Materialien z. Min. Rußlands*, St. Petersburg 1853—1858, 1, 34; 2, 167; 3, 243); LANG, Monographie, (*Wien. Akad. Ber.* 36, 241); DAUBER (*Pogg.* 108, 444; *J. B.* 1859, 810); HESSENBERG (*Abh. d. Senkenb. naturf. Ges. zu Frankf. a. M.*, 4. *Reihe d. min. Not.*; *J. B.* 1863, 832; *J. B.* 1865, 901). Das nach (b) dargestellte fand MANROSS tafelförmig durch Vorwalten von $\infty P\breve{\infty}$, dessen Ränder durch P eine Zuschärfung erleiden. — P : $\infty P\breve{\infty}$ = 115°32′. — Spec. Gew. 6,1691 KARSTEN, 6,298 MOHS, bis 6,39. Härte 2,75 bis 3. Durchsichtig, farblos, demantglänzend. — Das künstliche stellt eine weiße, lose zusammenhängende Masse oder ein weißes Pulver dar. — Schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch. — Löst sich in 22816 Th. Wasser bei 11°, FRESENIUS (*Ann. Pharm.* 59, 125), in 31569 Th. bei 15°, RODWELL (*Chem. News* 11, 50; *J. B.* 1865, 241), in 36504 Th. verdünnter Schwefelsäure. FRESENIUS.

Für sich in der stärksten Hitze unzersetzbar, BERTHIER; in offenen oder lose bedeckten Gefäßen geglüht zeigt es Färbung und verliert an Gewicht, ERDMANN (*J. pr. Chem.* 62, 381; *J. B.* 1854, 351); bei halbstündigem Weißglühen im offenen Tiegel verloren 0,310 Grm. alle Säure BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 12, 426). Verliert beim Glühen mit Kieselerde oder Thon alle Säure als schweflige Säure und Sauerstoff. Liefert, mit 3 Proc. Kohle (oder 68 Proc. Blei) geglüht, reines verglastes Oxyd; beim Glühen mit 6 Proc. Kohle 63 Proc. metallisches Blei, über dem sich etwas geschmolzenes Oxyd befindet; beim Glühen mit 9 Proc. Kohle, unter Entwicklung schwefliger Säure, 71 Proc. schwefelhaltiges Blei (67 Blei auf 4 Schwefel haltend). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 20, 275). Beim dunklen Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt sich blos Kohlensäure, keine schweflige Säure, und es bleibt Schwefelblei. Bei gleichen At. entwickelt sich bei niedriggehaltener Hitze auch blos Kohlensäure, während nur die Hälfte des Salzes zu Schwefelblei reducirt wird; bei hierauf gesteigerter Glühhitze zersetzt sich das Schwefelblei mit dem schwefels. Bleioxyd in schweflige Säure und Blei. Bei 4 At. schwefels. Bleioxyds auf 2 At. Kohle

wird zuerst bei gelindem Glühen 1 At. Schwefelblei erzeugt; dieses zersetzt sich dann bei stärkerem Glühen mit den übrigen 3 At. schwefels. Bleioxyd in schwefligs. Gas und Bleioxyd. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 454; *J. pr. Chem.* 11, 68). — In einem Strom von Wasserstoff geglüht, liefert das schwefels. Bleioxyd Wasser, schweflige Säure, und zuletzt Schwefelwasserstoff, während ein Gemenge von Blei und von Schwefelblei bleibt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 75). Noch vor dem Glühen entweicht Wasser und schweflige Säure, allen Sauerstoff und die Hälfte des Schwefels haltend. Der Rückstand von Blei und Schwefelblei giebt dann bei stärkerer Hitze den übrigen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab. Die Zersetzungsproducte treten genau in den der Gleichung: $2(PbO^2.SO^2) + 14H = 2Pb + SO^2 + H^2S + 6H^2O$ entsprechenden Mengen auf. Die Reduction durch Kohlenoxyd geht erst in weit höherer Temp. vor sich. Daher wirkt ein Theil des zuerst gebildeten Schwefelbleis auf noch unzersetztes schwefels. Bleioxyd, so daß die ursprüngliche Zersetzung: $2(PbO^2.SO^2) + 6CO = Pb + PbS + SO^2 + 6CO^2$ verwickelter wird. Aus der Menge der auftretenden Zersetzungsproducte folgt die Gleichung: $19(PbO^2.SO^2) + 48CO = 8Pb + 4PbO + 7PbS + 12SO^2 + 48CO^2$. Indeß wechselt die Art der Zersetzung mit der Temperatur und der Dicke der Schicht von schwefels. Bleioxyd. RODWELL (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 42; *J. B.* 1863, 242). Durch trocknes Ammoniak wird das schwefels. Bleioxyd in der Glühhitze unter Bildung von Halb- und Einfach-Schwefelblei, Wasser, schwefels. Ammon und Stickstoff zersetzt. Und zwar wie die Bestimmung der Zersetzungsproducte ergiebt, nach der Gleichung: $7(PbO^2.SO^2) + 20NH^3 = 3PbS + 2Pb^2S + 22H^2O + 2([NH^4]^2.O^2.SO^2) + 16N$. RODWELL (*Chem. News* 15, 137; *J. B.* 1867, 273). — Wird eine ebene Zinkplatte etwa zolldick mit einem dicken Brei von schwefels. Bleioxyd und Wasser bedeckt, das schwefels. Bleioxyd mit noch einer Zinktafel belegt, und das Ganze in geneigter Stellung in die obere Schicht einer Kochsalzlösung, doch ganz unter die Flüssigkeit, gestellt, so ist nach 9 bis 10 Tagen alles Salz in eine zusammenhängende Tafel von schwammigem Blei verwandelt, welche äußerst leicht Eindrücke annimmt. BOLLEY (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 380; *J. B.* 1849, 278). — Schwefels. Bleioxyd wird von Kalkhydrat nur im Augenblick, wo der Kalk zu Hydrat wird, ROLLE (*Dingl.* 127, 446; *J. B.* 1853, 736), nach dem Löschen des Kalks beim Erhitzen größtentheils, TIPP (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 3, 26; *J. B.* 1853, 736), zersetzt. — Mit 2 At. Kochsalz zusammengeschmolzen, verbreitet es dicke Nebel von Chlorblei, und liefert eine dichte graue Masse von schuppigem Bruch. — Mit $^1/_2$ bis 1 At. Chlorbarium schmilzt es unvollkommen, unter Verdampfen von Chlorblei, zu einem weißen Schmelz von körnigem Bruch. BERTHIER. — Es wird durch wässrige gesättigte und halb-gesättigte kohlens. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, dabei lösen die ersten, nicht die letzten etwas Bleioxyd. H. ROSE (*Pogg.* 95, 426; *J. B.* 1855, 275). — Es löst sich völlig in erwärmtem wässrigen Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten [als basisches Salz?] wieder ab. WITTSTEIN. Nur wenn man durch überschüssige Schwefelsäure fällt und die Flüssigkeit dann mit Ammoniak versetzt, löst sich das schwefels. Bleioxyd, und zwar in dem gebildeten schwefels. Ammoniak. — Es löst sich völlig in, besonders erwärmtem, Kali oder Natron. — Es zersetzt sich wenig mit kalter Salmiaklösung, mehr beim Kochen und vollständig bei wiederholtem Kochen mit frischen Mengen von Salmiak in Chlorblei, welches beim Erkalten krystallisirt, und in schwefels. Ammoniak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 196). Es löst sich völlig in der kochenden Lösung von Salmiak oder bernsteins. Ammoniak,

ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 329). Die Lösung in kaltem Salmiak wird durch sehr überschüssiges Ammoniak völlig gefällt. BRETT. Vergl. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 91, 115). — Es wird durch Kochsalzlösung sehr wenig zersetzt. BLEY (*N. Tr.* 26, 2, 292). — Es löst sich in 969 Th. wässrigem salpeters. Ammoniak von 1,29 spec. Gew.; die Lösung wird durch schwefels. Kali getrübt, nicht durch Schwefelsäure, weil diese Salpetersäure frei macht, die noch lösender wirkt. — Es löst sich in 47 Th. wässrigem essigs. Ammoniak von 1,036 spec. Gew. zu einer durch Schwefelsäure und schwefels. Kali fällbaren Flüssigkeit. BISCHOF (*Schw.* 51, 228). Auch in citrons. und weinsaurem Ammoniak. SMITH (*Sill. am. J.* 48, 95; *Berzel. Jahresber.* 25, 277). Durch Kochen mit einer nicht überschüssigen sehr concentrirten Lösung von essigs. Baryt wird es in essigs. Bleioxyd verwandelt. KRAFFT (*Répert. chim. appl.* 1, 324; *J. B.* 1855, 722). — Mit wässrigem salpeters. Baryt digerirt, welcher überschüssige Säure enthält, liefert es salpeters. Bleioxyd. THÉNARD. — 12,2 Th. essigs. Kalk (in sehr verdünnter Lösung) nehmen 1 Th. schwefels. Bleioxyd auf. STÄDEL (*Anal. Zeitschr.* 2, 180; *J. B.* 1863, 245). — Schwefels. Bleioxyd löst sich in wässrigem unterschwefligs. Natron unter Bildung von unterschwefligs. Bleioxydnatron, LÖWE (*Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf.* 1856 u. 1857, 73; *J. B.* 1858, 186), in essigs. Alkalien und nach LENSSEN (*J. pr. Chem.* 85, 89; *J. B.* 1862, 668) auch, namentlich in der Wärme, in essigs. Thonerde, doch nicht bei Gegenwart eines Ueberschusses von schwefels. (Alkali- oder Thonerde-) Salz. — Es löst sich ein wenig in erhitzter Salzsäure und läßt beim Erkalten etwas Chlorblei fallen, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält. DESCOTILS (*N. Gehl.* 2, 175). Ueber die Löslichkeit in Salzsäure siehe RODWELL (*Chem. Soc. J.* 15, 59; *J. B.* 1862, 174). Beim Abdampfen (nicht beim Kochen) der salzs. Lösung wird das Chlorblei wieder zersetzt, HAYES; es scheiden sich rhombische oder sechseckige Tafeln aus, die sich, in wenig heißem Wasser gelöst, wieder als Nadeln absetzen. RODWELL. — Es löst sich um so leichter in Salpetersäure, je concentrirter und wärmer sie ist. Es löst sich bei 12°,5 in 172 Th. Salpetersäure von 1,144 spec. Gew. Wasser trübt die Lösung nicht, aber Schwefelsäure fällt fast vollständig, und auch kohlens. Ammoniak fällt. BISCHOF. Auch verdünnte Salpetersäure löst das Salz, nur langsam; die Lösung wird durch Phosphor- und Salzsäure nicht gefällt, und nicht, oder sehr unvollständig, durch schwefels. Alkalien, aber durch Weinsäure und vorzüglich durch verdünnte Schwefelsäure; diese ist in um so größerer Menge nöthig, je mehr Salpetersäure vorhanden ist; sie bewirkt allmähliche, und, wenn nicht zu viel Salpetersäure vorhanden ist, fast vollständige Fällung. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 319). Die Lösung des schwefels. Bleioxyds in Salpetersäure giebt beim Abdampfen neben feinen Nadeln von schwefels. Bleioxyd auch Oktaeder von salpeters. KOBELL (*Kastn. Arch.* 5, 93). Ueber die Löslichkeit in Salpetersäure s. RODWELL (*J. B.* 1862, 174); schwefels. Bleioxyd, mit Salpetersäure, welche 60 Proc. N^2O^5 hält, digerirt, verwandelt sich in 3 bis 4 Tagen fast vollständig in salpeters. Bleioxyd. RODWELL. — Vitriolöl löst das schwefels. Bleioxyd reichlicher, als verdünnte Schwefelsäure; doch löst nach HAYES käufliches Vitriolöl mehr, als concentrirteres. Nach C. SCHULTZ lösen 100 Th. Vitriolöl etwa 6 Th. schwefels. Bleioxyd. Vergl. c. Wasser scheidet das Salz aus der Lösung um so vollständiger ab, je mehr die Verdünnung beträgt, so daß endlich nur eine Spur gelöst bleibt. Schwefelwasserstoff bringt in concentr. Schwefelsäure, welche mit frisch gefälltem schwefels. Bleioxyd gekocht ist, keinen Niederschlag hervor; beim Verdünnen der Säure mit Wasser wird das schwefels. Bleioxyd gefällt. DUPASQUIER. Auch wird die kalte Lösung nach HAYES (*Sill. am. J.* 17, 195) durch concentrirte Salzsäure getrübt, und gefällt, weil das sich bildende Chlorblei in kaltem Vitriolöl nicht lös-

lich ist; aber beim Erhitzen verschwindet der Niederschlag. Vergl. auch Löwenthal (*J. pr. Chem.* 60, 267; *J. B.* 1853, 680); Bolley (*Ann. Pharm.* 91, 113; *J. B.* 1854, 738).

			Stas.				Klaproth.	Berzelius.	Smith. Phenixville.	
Pb	207	68,32	68,293	PbO	223	73,60	73,5	73,615	PbO	73,26
SO^4	96	31,68	31,707	SO^3	80	26,40	26,5	26,385	SO^3	26,69
									SiO^2	0,20
$Pb.O^2.SO^2$	303	100,00	100,000	$Pb.O^2.SO^2$	303	100,00	100,0	100,000		99,95

Stas (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [2] 10, 308). Smith (*Sill. am. J.* [2] 20, 244). Analysen des Bleivitriols s. in *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 624.

c. *Saures.* — Aus der Lösung von b in siedendem Schwefelsäurehydrat scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen des neutralen Salzes, die übrige Flüssigkeit setzt bei langsamem Zutritt von feuchter Luft das saure Salz ab. Dem gewässerten sauren schwefels. Baryt sehr ähnlich. C. Schultz (*Pogg.* 133, 137; *J. B.* 1868, 155).

			C. Schultz.
Pb	207	49,41	48,13
4 H	4	0,95	1,06
O	16	3,82	
2 SO^4	192	45,82	47,18
$Pb.O^2.SO^2,H^2.O^2.SO^2,H^2O$	419	100,00	

L. *Schwefels. und kohlens. Bleioxyd.* — a. *Leadhillit.* $3(Pb.O^2.CO)$, $Pb.O^2.SO^2$. — Gelb- oder grünweiß. Rhombisch. P = 124°52′ (brachydiag. Polkante), 72°22′ (makrodiagonale Polkante), 137°0′ (Mittelkante); ∞P = 120°20′; 2P$\breve{\infty}$ = 43°12′; P$\breve{\infty}$ = 78°44′, und viele andere Formen. Die Combinationen gewöhnlich tafelartig; die einfachsten bestehen aus 0P, ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, und da ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 119°50′, so haben diese Formen hexagonales Ansehen. Andere Combinationen erscheinen durch Verschwinden einzelner Flächen monoklinisch. Zwillingskrystalle und noch häufiger Drillingskrystalle; sie haben eine Fläche von ∞P$\breve{3}$ gemein und ganz das Aussehen rhomboedrischer Combinationen, deren Basis in drei Felder getheilt ist. Spaltbar höchst vollkommen nach 0P. Brooke (*Edinb. Phil. J.* 3, 117); Haidinger (*Edinb. Phil. Trans.* 10, 217). Spec. Gew. 6,26 bis 6,44. Härte 2,5. — b. *Susannit*, wie Leadhillit zusammengesetzt. Weiß, grün, gelb bis braunschwarz. Erscheint in spitzen Rhomboedern (R = 72°30′), deren Polecken durch 0P und deren Mittelecken durch ∞P abgestumpft sind. Betrachtet man sie als 2R, so würde R = 94° sein und damit wäre eine Isomorphie mit dem Dreelit hergestellt; allein Kenngott (*Jahrb. d. Mineral.* 1868, 319) hat gezeigt, daß sich diese Formen auch als Drillingsgestalten des Leadhillits auffassen lassen. Spaltbar sehr vollkommen nach 0P. Brooke (*Edinb. N. Phil. J.* 3, 117, 138). Spec. Gew. 6,5 bis 6,55. Härte 2,5. — c. *Lanarkit.* $Pb.O^2.CO,Pb.O^2.SO^2$. — Grün- oder gelbweiß. Monoklinisch. Gewöhnliche Combination: 0P, P∞, ∞P. — 0P : P∞ = 59°15′; ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 49°50′. Die Krystalle nach der Orthodiagonale ausgedehnt. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis, weniger vollkommen nach dem Orthodoma. Brooke (*Edinb. Phil. J.* 3, 117), Beudant (*Traité*, Paris 1832, 366). Spec. Gew. 6,3 bis 7. Härte 2 bis 2,5.

	Leadhillit.		Stromeyer.	Berzelius.	Brooke. Susannit.
3 $Pb.O^2.CO$	801	72,55	72,7	71,0	72,5
$Pb.O^2.SO^2$	303	27,45	28,3	28,7	27,5
$3(Pb.O^2.CO),Pb.O^2.SO^2$	1104	100,00	100,0	100,0	100,0

	Lanarkit.		Brooke.
$Pb.O^2.CO$	267	46,84	46,9
$Pb.O^2.SO^2$	303	53,16	53,1
$Pb.O^2.CO,Pb.O^2.SO^2$	570	100,00	100,0

Stromeyer (*Gött. gel. Anz.* 113, 1825); Berzelius (*Jahresber.* 3, 134); Brooke (*Ed. N. Phil. J.* 3, 117, 138). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 624, 626, 628. Ferner Kenngott (*Wien. Akad. Ber.* 11, 386; *J. B.* 1853, 843).

M. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelblei.* — Bleisalze geben nach Berzelius mit Schwefelkohlenstoffcalcium einen dunkelbraunen, nach Zeise mit Schwefelkohlenstoffammonium einen rothen Niederschlag. Die darüberstehende dunkelgelbe Flüssigkeit entfärbt sich in 24 Stunden. Berzelius. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen schwarz, nimmt beim Druck Politur an, und wird durch Destillation, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, zu Schwefelblei. Berzelius. Der Niederschlag zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser in 2 Stunden, unter Weingeist langsamer, in Schwefelblei und Schwefelkohlenstoff, wobei seine rothe Farbe in Schwarz übergeht. Trocknet man ihn schnell im Vacuum neben Vitriolöl, und erwärmt ihn dann, so sublimirt sich Schwefelkohlenstoff in Tropfen, und es bleibt Schwefelblei. Kaltes Schwefelammonium und erhitzte Kalilauge schwärzen den rothen Niederschlag sogleich durch Entziehung des Schwefelkohlenstoffs. Jod, Salpetersäure und Vitriolöl bewirken in der Kälte keine Veränderung. Zeise.

Blei und Selen.

A. *Selenblei.* — Findet sich als *Clausthalit*, eine dem körnigen Bleiglanz sehr ähnliche Masse, von 7,6 bis 8,8 spec. Gew. Vergl. Stromeyer (*Pogg.* 2, 403), Zinken, H. Rose (*Pogg.* 2, 415; 3, 274 u. 286). — Blei vereinigt sich mit Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, porösen, weichen Masse, die durch Politur silberweiß wird. Spec. Gew. 8,154. Little (*Ann. Pharm.* 112, 211; *Chem. Centr.* 1860, 122). Die Verbindung, in offenen Gefäßen geglüht, entwickelt, ohne zu schmelzen (die natürliche unter Verknistern), zuerst etwas Selen, dann etwas Selenblei in weißen Dämpfen; vor dem Löthrohr auf Kohle geröstet, wird sie unter blauer Färbung der Flamme, Verdampfen von Selen, und rothem, gelbem und weißem Beschlag der Kohle, allmählich zu basisch-selenigs. Bleioxyd, welches sich auf einmal in die Kohle zieht, einen silberglänzenden Ueberzug von wieder reducirtem Selenblei lassend. — Kalte Salpetersäure löst das Blei auf, unter Abscheidung rothen Selens, welches sich beim Erwärmen als selenige Säure löst. Berzelius. Das Pulver giebt mit Vitriolöl ein erst bräunliches, dann grünliches, dann rothbraunes Gemisch; bei Wasserzusatz, während das Gemisch grünlich ist, tritt schön rothe Färbung ein. Zinken (*N. Tr.* 12, 2, 278). Wenig Selen macht das Blei weißer, minder ductil und minder schmelzbar. Berzelius.

			H. Rose.	Stromeyer.	Little.
			Tilkerode.	Clausthal.	Künstlich.
Pb	207	72,28	71,81	70,98	71,0
Se	79,4	27,72	27,59	28,11	
Co				0,83	
PbSe	286,4	100,00	99,40	99,92	

Vergl. auch *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 43; Domeyko (*Compt. rend.* 63, 1064; *J. B.* 1866, 919).

B. *Selenigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — Durch starkes Glühen von b oder durch Behandeln von b mit Ammoniak. — Durchscheinende, zerreibliche, schmelzbare Masse, von krystallischem Bruch. Berzelius.

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich theils für sich, theils mit Kupferpecherz gemengt. Kersten (*Pogg.* 46, 277). — Die selenige Säure und die selenigs. Alkalien fällen das Bleioxyd aus seiner Auflösung in Salz- und Salpetersäure, im letzteren Falle hält jedoch der Niederschlag etwas Salpetersäure.

Durch Fällen des wässrigen Chlorbleis mit überschüssigem selenigs. Ammoniak erhält man das reine Salz. — Weißes, schweres Pulver, welches beinahe so leicht wie Chlorblei zu einer gelblichen durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten eine weiße undurchsichtige Materie von krystallischem Bruche liefert. — Entwickelt in starker Rothglühhitze unter Kochen selenige Säure, Salz a lassend. Wird schwierig durch kochende Schwefelsäure zersetzt. Kaum ein wenig in Wasser löslich, selbst wenn dieses freie selenige Säure hält. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	SACC. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 119.)
PbO	223	66,68	66,67	67,33
SeO^2	111,4	33,32	33,33	32,67
$Pb.O^2.SeO$	334,4	100,00	100,00	100,00

C. *Selensaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* Wie basisch-schwefels. Bleioxyd [III, 235, (3)]. Wasserhelle Krystalle, welche durch schwache Essigsäure leicht unter Abscheidung von b zersetzt werden. BARFOED. — b. *Neutrales.* Durch Fällen des selens. Natrons mit salpeters. Bleioxyd (I, 2, 269). — Weißes Pulver, nicht in Wasser löslich. MITSCHERLICH. Krystallpulver von 6,37 spec. Gew. bei 22°, bei gelinder Hitze schmelzbar, aber nicht ohne Sauerstoffverlust und Uebergang in selenigs. Salz, das beim Erkalten zu einer schweren, grauen, krystallischen Masse erstarrt. SCHAFARIK (*Wien. Akad. Ber.* 47, 256; *Chem. Centr.* 1863, 580).

Blei und Jod.

A. *Jodblei.* — 1. Man fällt ein Bleisalz durch wässrigen Jodwasserstoff, durch Jodkalium oder Jodeisen. GAY-LUSSAC. Salpeters. Bleioxyd durch Jodkalium, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 366), durch Jodcalcium. HURAUT (*J. Pharm.* [3] 15, 34). Bleizucker durch Jodkalium. Man muß überschüssigen Bleizucker vermeiden, weil sonst Bleioxyd-Jodblei mit niederfällt. INGLIS, BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 266). Fügt man zu Jodkalium nach und nach Bleizucker, so fällt das Jodblei zuerst als gelbes Pulver nieder, dann in gelben Blättchen, dem Musivgold ähnlich, und die noch etwas Jodkalium haltende Flüssigkeit wird sauer; hierzu im Ueberschuß gesetzter Bleizucker giebt blaßgelbe glänzende Schuppen, Bleioxyd-Jodblei haltend. Versetzt man die Lösung von 1 Th. Jodkalium in 10 Th. Wasser mit sehr wenig Essigsäure, so erhält man bei Zusatz von Bleizucker gleich von Anfang an krystallisches Jodblei; aber bei zu viel Essigsäure bleibt es gelöst, und scheidet sich erst beim Neutralisiren derselben mit Ammoniak oder Kali ab. Die Krystalle werden um so schöner, je verdünnter die Lösungen. O. HENRY (*J. Pharm.* 17, 267). Siehe auch HOPFF (*Kastn. Arch.* 22, 71). Das bei Anwendung von Bleizucker gebildete essigs. Kali veranlaßt immer Verlust durch Bildung von Jodbleikalium. BOUDET (*J. Pharm.* [3] 11, 274). — Fällt man Jodkalium durch Bleizucker, der mit Essigsäure versetzt ist, so fällt grünliches oder dunkelblaues Jodblei nieder, welches überschüssiges Jod hält, nicht durch Wasser, Weingeist oder wässriges Kali zu entziehen. Fällt man wässriges Jodeisen durch Bleizucker, so hält der Niederschlag etwas Eisen, durch Essigsäure haltendes Wasser fast völlig zu entziehen. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 396). — Die mit Weinsäure und dann mit Ammoniak versetzte klare Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird nicht durch Jodkalium gefällt. S. M. JÖRGENSEN. — 2. Auf galvanischem Wege in Oktaedern zu erhalten. Zwei unten mit Thon verstopfte Röhren, die eine mit Jodkalium-, die andere mit salpeters. Bleioxydlösung gefüllt, werden in eine leitende Flüssigkeit gestellt und durch einen Bleibogen verbunden. BECQUEREL. — 3. Blei wird von Jodwasserstoffsäure mit Heftigkeit gelöst; das so gebildete Jodblei krystallisirt in bemerkenswerther Weise. DEVILLE (*Compt. rend.* 42, 894; *J. B.* 1856, 412). — Pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe biegsame sechsseitige Blättchen, BOULLAY, DENOT; kurze sechsseitige

Säulen. INGLIS. Spec. Gew. 6,0282, KARSTEN; 6,110, P. BOULLAY; 6,384, FILHOL; 6,07. SCHIFF. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothgelb, dann ziegelroth und rothbraunschwarz. O. HENRY. BRANDES. Schmilzt in stärkerer Hitze, GAY-LUSSAC, zu einer durchscheinenden rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. BRANDES. Verdampft in starker Glühhitze. H. DAVY. Wird im trocknen Zustande nicht vom Lichte verändert; im feuchten und durch directes Sonnenlicht bei Luftzutritt sehr langsam unter Bildung von kohlens. Bleioxyd, Bleihyperoxyd und Ausscheidung von Jod; diese Veränderung wird durch jodabsorbirende Substanzen beschleunigt. W. SCHMID (*Pogg.* 127, 493; *J. B.* 1866, 233). — Das Jodblei entwickelt beim Schmelzen [an der Luft] Jod, nach dem Erkalten löst sich die citronengelbe Masse nur dem größeren Theil nach in kochendem Wasser, während Bleioxyd-Jodblei zurückbleibt. BRANDES. Wird, in Chlor erhitzt, zu Chlorblei, BRANDES; durch Salzsäuregas schon unter der Schmelztemperatur zersetzt. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 200; *J. B.* 1867, 174). — Wird durch Kochen mit Wasser und Eisen, oder noch leichter mit Zink, in Blei und sich lösendes Jodeisen oder Jodzink zersetzt. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, 412). — Liefert beim Kochen mit Wasser und kohlens. Natron, kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde (mit dieser am langsamsten) kohlens. Bleioxyd, und eine Lösung von Jodmetall. BERTHEMOT. — Löst sich schon in kalter Salmiaklösung, BRETT; reichlich in heißer, worauf beim Erkalten gelbweiße Nadeln, wohl von einer Doppelverbindung (von NH^4Cl,PbJ^2, VÖLCKEL), anschießen. BOULLAY. Färbt sich, ohne sich zu lösen, langsam in wässrigem Ammoniak, salpeters. und bernsteins. Ammoniak, schneller in kohlens. und schwefels. Ammoniak weiß. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 331). Löst sich reichlich in unterschwefligs. Natron zu einer farblosen Flüssigkeit. FIELD (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180). — Wird durch wiederholtes Kochen mit Aether, welcher Jod mit pomeranzengelber Färbung auszieht, in blaßgelbes Bleioxyd-Jodblei verwandelt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 22, 148). — Bei 20° hält die gesättigte wässrige Lösung 0,0017, bei 27° 0,002 und bei 100° 0,0039 Th. Jodblei. LAISSAIGNE (*J. Chim. méd.* 7, 364; *Berz. Jahresber.* 12, 152). Löst sich in 1235 Th. kaltem, in 194 Th. kochendem Wasser, DENOT; in 187 Th. kochendem. BERTHEMOT. Die Lösung ist farblos, DENOT, und die heißgesättigte liefert beim Erkalten Krystalle von reinem Jodblei. BOULLAY. Beim Auflösen in kochendem Wasser zeigt sich etwas Jodgeruch. CAVENTOU (*J. Pharm.* 17, 266). Die Krystalle des reinen Jodbleis lösen sich völlig in Wasser, BRANDES; ist ihnen Bleioxyd-Jodblei beigemengt, so bleibt dieses zurück. CAVENTOU. Essigsäure zum Wasser vermehrt nicht die Löslichkeit des reinen Jodbleis. DENOT (*J. Pharm.* 20, 1; *J. pr. Chem.* 1, 425). — Das Jodblei löst sich in concentrirtem Jodkalium, -Natrium, -Barium, -Strontium, -Calcium und -Magnium, und wird daraus durch Wasser völlig gefällt. BERTHEMOT. — Scheint auch in Weingeist ein wenig löslich zu sein. HENRY.

			BRANDES. Blättrig.	DENOT.
Pb	207	44,9	44,98	44,10
2 J	254	55,1	55,02	54,85
PbJ^2	461	100,0	100,00	98,95

Bei der Zersetzung des geschmolzenen Jodbleis im Kreise der Volta'schen Säule entwickelt sich zwar am +Pol Jod, doch scheint sich zugleich ein Mehrfach-Jodblei zu bilden, welches bei stärkerem Erhitzen Jod entwickelt. FARADAY (*Pogg.*

33, 485). Die von PIFFARD (*Chem. News* 3, 51; *J. B.* 1861, 140) aus Lösungen von 1 oder 2 At. Jod in wässrigem Jodkalium durch essigs. Bleioxyd erhaltenen dunklen Niederschläge, welche Er für Bleihyperjodide hält, sind nach ERLENMEYER (*Zeitschr. Chem.* 1861, 152) nur Gemenge von Bleihyperoxyd mit Jodblei.

B. *Bleioxyd-Jodblei.* — a. PbJ^2,PbO. — 1. Durch Fällen von Jodkalium mit sehr überschüssigem Bleizucker. Man läßt den Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, und kocht ihn mit Wasser aus, um das freie Jodblei auszuziehen. Die pomeranzengelbe Farbe des Niederschlags geht in blasseres Gelb über, und die Flüssigkeit hält freie Essigsäure. Auch wenn man 100 Th. Jodblei mehrere Tage mit Bleizuckerlösung unter Schütteln zusammenstellt, erhält man 147 bis 148 Th. Bleioxyd-Jodblei. BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 269). — 2. Man fällt Jodkalium mit gewöhnlichem Bleiessig [welcher ungefähr 1 At. Bleioxyd auf 1 At. Essigsäure zu enthalten pflegt]. BRANDES. Vergl. b. — Blaß-citronengelber Niederschlag; oder nach GREGORY grüngelbe Nadeln. — Schmilzt zwischen 300 und 350°, entwickelt weiße Nebel nebst Joddampf, und läßt ein bernsteinfarbiges, durchsichtiges, sehr elastisches Glas, neben Bleioxyd noch etwas Jod und Kieselerde haltend. DENOT (*J. Pharm.* 20, 1). — Wird, in Chlor erhitzt, zu Chlorblei. BRANDES. — Tritt an Essigsäure das Bleioxyd ab, während das Jodblei bleibt. BRANDES. DENOT. — Löst sich nicht in kochendem Wasser. Verändert sich nicht in wässrigem Jodkalium. BRANDES.

			BRANDES (1).	DENOT (1).	GREGORY.
2 Pb	414	60,53	60,13	60,45	62,1
2 J	254	37,13		36,88	37,9
O	16	2,34			
PbJ^2,PbO	684	100,00			

GREGORY (*J. Pharm.* 18, 24) hielt die Verbindung für PbJ.

b. $PbJ^2,2PbO$. — Der durch überschüssiges Jodkalium aus dreibasischem essigs. Bleioxyd gefällte Niederschlag hält nach DENOT $PbJ^2,2PbO$; er verhält sich beim Schmelzen wie a. Nach KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 281; *Chem. Centr.* 1847, 593) ist er PbJ^2,PbO,H^2O und verliert das Wasser bei 100°. Aber kocht man geschlämmtes Bleioxyd wiederholt mit neuen Mengen gesättigter wässriger Jodbleilösung, bis sich endlich Blei in der Flüssigkeit erhält, so findet man das Unlösliche fast doppelt so schwer wie zuvor, so daß hier 1 At. PbJ^2 (461) sich mit 2 At. PbO (446) vereinigt hat. KÜHN.

			DENOT.
3 Pb	621	68,47	67,3
2 J	254	28,00	26,6
2 O	32	3,53	3,5
$PbJ^2,2PbO$	907	100,00	97,4

			KÜHN.
2 Pb	414	58,98	59,19
2 J	254	36,18	
O	16	2,28	
H^2O	18	2,56	2,73
PbJ^2,PbO,H^2O	702	100,00	

c. $PbJ^2,3PbO,2H^2O$. — Die siedende Lösung des Jodbleis giebt mit überschüssigem Ammoniak einen weißen pulvrigen Niederschlag. KÜHN. — d. $PbJ^2,5PbO$. — Man zersetzt sechs-basisches essigs. Bleioxyd durch überschüssiges Jodkalium. DENOT spricht wohl von Acétate plombique, doch ist ohne Zweifel das sechs-basische Salz gemeint. GMELIN. Verhält sich beim Schmelzen wie a. DENOT. Dieselbe Verbindung bleibt beim Erhitzen des überjods. Bleioxyds. LANGLOIS. — Auch beim Kochen von Jodblei mit kohlens. Bleioxyd und Wasser entsteht Bleioxyd-Jodblei. DENOT. Vergl. F.

			Kühn (c).
4 Pb	828	71,01	71,96
2 J	254	21,79	
3 O	48	4,12	
2 H^2O	36	3,08	3,41
$PbJ^2,3PbO,2H^2O$	1166	100,00	

C. *Jodbleiwasserstoff.* — 1. Jodwasserstoffsäure, mit Bleifeile längere Zeit der Luft dargeboten, setzt allmählich weiße Krystalle ab, die sich beim Kochen des Ganzen lösen, und beim Erkalten schöner erscheinen. — 2. Die Lösung des Jodbleis in heißer Jodwasserstoffsäure liefert beim Erkalten dieselben Krystalle. — Weiße seidenglänzende Nadeln. — Die Verbindung verliert allmählich im Vacuum oder an trockner Luft, schnell beim Erhitzen Jodwasserstoff, und läßt Jodblei. Auch kaltes Wasser zieht Jodwasserstoff aus, mit nur wenig Jodblei; kochendes Wasser löst das Salz vollständig, läßt aber beim Erkalten Jodblei krystallisiren, während Jodwasserstoff gelöst bleibt. Guyot (*J. Chim. méd.* 12, 247). Lassaigne (*J. Chim. méd.* [2] 2, 247).

Ueber blaue und violette Körper, welche durch Einwirkung von Jod und Wasser auf Bleioxydhydrat entstehen, s. Durand (*N. J. Pharm.* 2, 311); Jammes (*das.* 3, 356); Filhol (*J. pr. Chem.* 35, 382).

D. *Jodsaures Bleioxyd.* — Jodsäure und jods. Kali oder Natron fällen das salpeters. Bleioxyd sogleich. Pleischl (*Schw.* 45, 18). — Weißes Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei. Es entwickelt bei gelindem Glühen in einer Retorte viel Jod und Sauerstoff, und läßt 52,25 Proc. gelbbraunen Rückstand, neben Bleioxyd Jodblei haltend, das beim Auflösen in Essigsäure bleibt. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 566). Es giebt mit concentrirter Salzsäure Chlor, Wasser, gelöstes Dreifach-Chlorjod und krystallisches Chlorblei. Filhol. Es löst sich sehr wenig in Wasser, Pleischl, und etwas schwierig in Salpetersäure. Rammelsberg.

E. *Ueberjodsaures Bleioxyd.* — Man fällt salpeters. Bleioxyd durch die Lösung von $2Na^2O,J^2O^7,3H^2O$ in der kleinsten Menge warmer verdünnter Salpetersäure oder durch die Lösung von $Na.O.JO^3$. — Weißes wasserhaltiges Pulver, welches durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, und sich in verdünnter Salpetersäure leicht löst, nicht in wässriger Ueberjodsäure und reinem Wasser. Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 254). Der Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop krystallisch, Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *Chem. Centr.* 1852, 337), er wird bald krystallisch und schon in der Kälte etwas gelblich. Lautsch (*J. pr. Chem.* 100, 65; *Chem. Centr.* 1867, 632). Beim Erhitzen wird er sogleich gelblich. Benckiser. In der Leere getrocknet, verliert er nicht an Gewicht bei 120 bis 130°, Langlois, nicht bei 140°, sondern wird dunkler und röthlich, und löst sich dann schwieriger in Salpetersäure. Lautsch. Das Wasser entweicht erst bei der Zersetzung des Salzes. Im Röhrchen erhitzt, verliert es Wasser, Jod und Sauerstoff und läßt 74,38 Proc. $PbJ^2,5PbO$ (Rechn. 73,53). Langlois. Es verliert bei 110° 1,97 Proc. Wasser, dann bei 150° nicht mehr, bei 210° noch 1,77 Proc., dann bei 240° nichts weiter, giebt in höherer Temperatur kein Wasser und läßt 73 Proc. Jodblei und Bleioxyd. Das mit Ueberjodsäure behandelte Salz hat dieselbe Zusammensetzung und verliert bei 210° 3,5 Proc. Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 523).

			Langlois.	Lautsch.	Rammelsberg.
3 PbO	669	62,47	61,83	62,23	60,61
J^2O^7	366	34,17	33,54		32,87
2 H^2O	36	3,36			3,74
$3PbO,J^2O^7,2H^2O$	1071	100,00			97,22

F. *Jodblei mit kohlensaurem Bleioxyd.* $PbJ^2,Pb.O^2.CO$. — Man kocht eine wässrige Lösung von Jodblei mit kohlens. Bleioxyd, so lange sich noch Jodblei aus der Lösung abscheidet. Gelb, in Wasser unlöslich. Poggiale (*J. pr. Chem.* 35, 329; *Berzel. J. B.* 26, 248). Vergl. Filhol (*J. pr. Chem.* 35, 382).

Blei und Brom.

A. *Bromblei.* — 1. Durch Behandeln von Bleioxyd mit Bromwasserstoffsäure. Bleioxyd mit wässrigem Brom bildet zugleich Bleihyperoxyd. — 2. Durch Fällen eines Bleisalzes mit wässrigem Bromkalium. BALARD. — Nach (2) weißes Krystallpulver, BALARD; schießt aus der Lösung in heißem Wasser in weißen glänzenden Nadeln an. LÖWIG. Nach scharfem Trocknen von 6,6302 spec. Gew., KARSTEN, 6,611 bei 17°,5. KREMERS. Schmilzt in starker Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, BALARD; gesteht, wenn die Schmelzung bei abgehaltener Luft stattfand, beim Erkalten zu einer weißen hornähnlichen Masse, LÖWIG; stößt beim Schmelzen an der Luft wenig weiße Nebel aus, und gesteht dann beim Erkalten zu gelbem Bleioxyd-Bromblei. BALARD. Salpetersäure entwickelt aus dem pulvrigen Bromblei Brom, Vitriolöl entwickelt Brom und Bromwasserstoff; dagegen zeigt nach dem Schmelzen nur kochendes Vitriolöl zersetzende Wirkung. BALARD. Das Bromblei löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem oder in solchem, welches Salz-, Salpeter- oder Essigsäure hält. LÖWIG. Es löst sich langsam in kaltem, schnell in warmem wässrigen Salmiak oder salpeters. Ammoniak. WITTSTEIN.

			LÖWIG.
Pb	207	56,4	59,2
2 Br	160	43,6	40,8
$PbBr^2$	367	100,0	100,0

B. *Bleioxyd-Bromblei.* $PbBr^2,PbO$. — 1. Man glüht Bromblei an der Luft, bis es keine weiße Nebel mehr entwickelt. BALARD. — 2. Man erhitzt kohlens. Bleioxyd-Bromblei bis zur Austreibung der Kohlensäure. LÖWIG. — 3. Man stellt Bromblei mit Bleizuckerlösung einige Tage unter Schütteln zusammen. Das Filtrat hält freie Essigsäure. BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 275). — Nach (1) und (2) schön gelb, BALARD; nach (3) gelbweiß, nach völliger Entwässerung bei 140° gelblich; wird beim Erhitzen citronengelb, rothgelb, dann braunroth, nach dem Erkalten wieder gelbweiß; bis zum Schmelzen erhitzt, stößt es dicke weiße Nebel aus, und gesteht beim Erkalten zu einer gelbweißen, durchscheinenden, perlglänzenden Masse. Es liefert, in der Hitze durch Chlorgas zersetzt, 94,92 Proc. Chlorblei (Rechn. 94,21). BRANDES.

C. *Bromsaures Bleioxyd.* — 1. Nur bei concentrirten Lösungen fällen Bromsäure und broms. Kali aus Bleisalzen ein weißes Pulver. BALARD. — 2. Man löst kohlens. Bleioxyd in erwärmter Bromsäure und läßt krystallisiren. RAMMELSBERG. — Kleine, glänzende, luftbeständige Krystalle, mit denen des Strontiansalzes isomorph. — Sie verlieren ihr Wasser nicht im Vacuum über Vitriolöl. Sie fangen bei 180° an, sich unter starker Gasentwicklung zu zersetzen, unter Bildung von braunem Bleioxyd, welches bei stärkerem Erhitzen zu rothem, dann zu gelbem Oxyd reducirt wird, und mit Bromblei verbunden zurückbleibt. In 75 Th. kaltem Wasser löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 96).

		Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
	PbO	223	46,36	46,39
	Br^2O^5	240	49,90	
	H^2O	18	3,74	
$Pb.O^2.(BrO^2)^2,H^2O$		481	100,00	

D. *Kohlensaures Bleioxyd-Bromblei.* — Gleiche At. Bromblei und kohlens. Bleioxyd, mit Wasser gekocht, bilden eine unlösliche Verbindung, in der Hitze leicht schmelzbar, dann die Kohlensäure entwickelnd. LÖWIG.

Blei und Chlor.

A. *Chlorblei.* — *Plumbum corneum, Hornblei.* — Kommt vulkanisch als *Cotunnit* vor. — 1. Das Blei absorbirt das Chlorgas sehr langsam und ohne Feuerentwicklung. — 2. Salzsäure bildet mit Bleioxyd oder Bleisalzen Chlorblei, gelöste Chlormetalle fällen es aus Bleisalzen als Krystallpulver. — 3. Mit metallischem Blei erzeugt die Salzsäure nur sehr langsam, unter Mitwirkung der Luft, Chlorblei. Beim Kochen damit, unter Entwicklung von Wasserstoff. — 4. Durch langsame galvanische Wirkung erhielt BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29) Nadeln und Würfeln von Chlorblei. — Nach (2) weißes Krystallpulver, *Magisterium Plumbi;* krystallisirt aus einer heißen Auflösung in Wasser oder wässrigen Säuren in weißen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen. Rhombisch. Krystalle von vorherrschend oktaedrischem Habitus. — P = *134°24′ (brachydiagonale Polkante), 98°34′ (makrodiagonale Polkante), 98°42′ (Mittelkante). Außerdem 2P, mit den entsprechenden Winkeln = 123°58′, 75°42′, 133°32′; ferner 0P und die Brachydomen P$\breve{\infty}$, 4P$\breve{\infty}$ und das Brachypinakoid ∞P$\breve{\infty}$. P : 2P = 162°35′; P : ∞P$\breve{\infty}$ = *112°48′; 2P : ∞P$\breve{\infty}$ = 118°1′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = 118°30′; 4P$\breve{\infty}$: 4P$\breve{\infty}$ = 45°36′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 8′ ab. SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 456; *J. B.* 1850, 322). — Der Cotunnit bildet nadelförmige Krystalle, bei welchen P$\breve{\infty}$ (gemessen zu 138°38′) vorherrscht und daher als Prisma genommen wird. — Chlorblei hält auch nach langem Erhitzen auf 205° etwas Wasser zurück, welches beim Schmelzen im Kohlensäurestrom theilweise unter Bildung von Chlorwasserstoff und Bleioxyd-Chlorblei zersetzt wird. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 6). — Schmilzt noch unter der Glühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden, weißen, hornähnlichen Masse. Ist nach J. DAVY bei abgehaltener Luft in heftiger Rothglühhitze nicht verdampfbar. Spec. Gew. des gefällten 5,8022 KARSTEN, 5,78 SCHIFF, des bei abgehaltener Luft geschmolzenen 5,6824 KARSTEN, des krystallischen 5,802 SCHABUS, des natürlichen 5,238. — Verdampft bei Luftzutritt geglüht zum Theil nebst überschüssigem Chlor, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 255). — Verwandelt sich beim Schmelzen mit Schwefel zum Theil in Schwefelblei. A. VOGEL. — Wird in der Glühhitze durch Kohlenoxyd völlig in Phosgengas und Blei zersetzt. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 388). — Liefert mit Phosphorwasserstoffgas bei mäßigem Erwärmen Salzsäure, Phosphor und metallisches Blei. H. ROSE (*Pogg.* 24, 334). — Zerfällt mit wässriger unterchloriger Säure in Bleihyperoxyd und Chlor. BALARD. So auch mit Chlorwasser im Sonnenlicht. MILLON (*Compt rend.* 28, 42; *J. B.* 1849, 254). — Giebt, in gesättigter Chlornatrium- oder starker Chlorcalciumlösung vertheilt, beim Einleiten von Chlor eine gelbe Lösung, die in verschlossenen Gefäßen, selbst im Sonnenlicht, unverändert aufbewahrt werden kann, an offener Luft Chlor entwickelt und Chlorblei ausscheidet,

und tropfenweise zu vielem Wasser gesetzt, einen Niederschlag von Chlorblei und Bleihyperoxyd giebt. Alkalien fällen daraus Bleihyperoxyd. Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 161; *J. B.* 1850, 322). Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 323; *J. B.* 1866, 232). Vergl. Bleihyperchlorid-Chlornatrium und -Chlorcalcium (III, 270 u. 271). — Wird durch wässrige Alkalien in $PbCl^2,3PbO,4H^2O$ verwandelt. Löst sich langsam in 135 Th. Wasser von 12°,5, Bischof, in 105,2 Th. von 16°,5, Bell (*Chem. News* 16, 69; *J. B.* 1867, 273), in weniger kochendem. Von kaltem Wasser, welches Salzsäure hält, braucht es 1636 Th., also das Zwölffache zur Lösung, Bischof; die wässrige Lösung wird daher durch Salzsäure gefällt, H. Rose; umgekehrt löst concentrirte Salzsäure das Chlorblei reichlich und wird durch Wasser gefällt. Gmelin. Die bei 16°,5 gesättigte Lösung in Salzsäure von 1,116 spec. Gew. hält 2,566 Proc. Chlorblei, die ebenfalls bei 16°,5 gesättigte Lösung in Wasser, welches mit 1 bis 10 Proc. der genannten Salzsäure versetzt wurde, enthält von 0,3470 Proc. (bei 1 Proc. Salzsäure) bis 0,0931 Proc. Chlorblei (10 Proc. Salzsäure). Bell. Auch eine, selbst verdünnte, Lösung des Chlorcalciums fällt die wässrige Lösung, so daß 1 Th. Chlorblei in 534 Th. Wasser gelöst bleibt. Bischof (*Schw.* 64, 76). Die Lösung in conc. Salzsäure wird nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt; bei Wasserzusatz sogleich. Wackenroder. Vergl. III, 214. Das Chlorblei löst sich ziemlich reichlich in wässrigen unterschwefligs. Alkalien. Herschel. Auch in wässrigem essigs. Natron. Daher bleibt beim Vermischen von Bleizucker mit der äquivalenten Menge Kochsalz viel Chlorblei gelöst. Wenig Kochsalz, zur Bleizuckerlösung gefügt, giebt einen beim Schütteln verschwindenden Niederschlag; wenig Bleizuckerlösung, zur Kochsalzlösung gesetzt, giebt einen bleibenden; wenn aber der Kochsalzlösung essigs. Natron beigemischt ist, gar keinen Niederschlag. Anthon (*Repert.* 76, 229). — Das Chlorblei löst sich sehr wenig in 76-proc. Weingeist, in der Wärme nicht reichlicher, und nicht in solchem von 94 Proc. Bischof.

			J. Davy.	Döbereiner.	Berzelius.
Pb	207	74,46	74,22	75,76	74,49
2 Cl	71	25,54	25,78	24,24	25,51
$PbCl^2$	278	100,00	100,00	100,00	100,00

Ueber Marignac's und Dumas' Analysen s. Atomgewicht des Bleis (III, 206).

B. *Bleihyperchlorid?* — Durch allmähliches Zufügen von Bleihyperoxyd zu stark erkälteter Salzsäure entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche mit Wasser Bleihyperoxyd giebt, mit Metallen Chlormetalle bildet, entfärbend wirkt und mit Oxalsäure Kohlensäure entwickelt. Millon (*J. Pharm.* [3] 18, 299; *J. B.* 1850, 323). — Kalte verdünnte Salzsäure löst Bleihyperoxyd zu einer rosenfarbigen Flüssigkeit, aus welcher Alkalien Bleihyperoxyd fällen, und welche im Vacuum über concentrirter Kalilösung Krystalle von Chlorblei und andere, wahrscheinlich von $PbCl^4$, liefert. Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. min.* [5] 4, 239; *J. B.* 1853, 370).

C. *Bleioxyd-Chlorblei.* — Ein basisches Chlorblei erhielt Becquerel (*Compt. rend.* 34, 29) durch langsame galvanische Wirkung in mikroskopischen Krystallen. — a. $3PbCl^2,PbO$. — 4 Th. Chlorblei, mit 1 Th. Bleiglätte geglüht, liefern ein geschmolzenes, blättriges, perlgraues Gemisch, welches, mit Wasser zerrieben, zu einer voluminösen Masse aufschwillt. Vauquelin.

b. $PbCl^2,PbO$. — Findet sich als *Matlockit* in dünnen, durchscheinenden bis durchsichtigen, diamantglänzenden, gelblichgrünen Tafeln von 7,21 spec. Gew. und 2,5 bis 3 Härte. Greg (*Phil. Mag.* [4] 2, 120; *J. B.* 1851, 821). Diese sind tetragonal, durch Vorwalten von 0P von tafelartigem Habitus. Daneben P, ∞P, P∞. — P = 136°9′ (Basis), 97°58′ (Polkante); P∞ = 120°52′ (Basis), 104°6′ (Polkante). Spaltbar parallel der Basis, unvollkommen. Miller (*J. B.* 1851, 821), der aber die Krystalle in anderer Stellung nimmt. Kenngott's (*Min. Notizen* 11) Winkel stimmen mit den angegebenen nahezu überein. — 1. Durch Glühen von Chlorblei an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstößt, oder Zusammenschmelzen von gleichen

Atomen Chlorblei und kohlens. Bleioxyd, wobei die Kohlensäure frei wird. Das Gemisch ist im geschmolzenen Zustande dunkelgelb, und wird beim Erkalten erst citronengelb, dann perlfarben und krystallisch. DÖBEREINER. — 2. Stellt man gepulvertes krystallisches Chlorblei einige Tage mit ziemlich conc. Bleizuckerlösung zusammen, so nimmt es unter Freiwerden von Essigsäure Bleioxyd auf und bildet ein weißes Pulver, nach dem Waschen und Trocknen 2 bis 2,5 Proc. Wasser haltend, die bei stärkerem Erhitzen entweichen, worauf der Rückstand zu einer dunkelgelben, weiße Nebel ausstoßenden Flüssigkeit schmilzt, die zu einer fast weißen Masse erstarrt. BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 273).

	Matlockit.		SMITH.	RAMMELSBERG. (*Pogg.* 85, 141).	BRANDES. Nach 2.
$PbCl^2$	278	55,49	55,18	52,45	55,36
PbO	223	44,51	44,30	46,42	44,45
H^2O			0,07		
$PbCl^2,PbO$	501	100,00	99,55	98,87	99,81

Der aus einer heißen Chlorbleilösung, die im Cubikfuß 24⅓ Loth Chlorblei enthält, durch ein gleiches Volum gesättigten Kalkwassers gefällte Niederschlag hält nach PATTINSON (*Chem. Gaz.* 1849, 366; *J. B.* 1849, 646) $PbCl^2,PbO,H^2O$, ist glänzend weiß und hat viel Deckkraft.

c. $PbCl^2,2PbO$. — Als *Mendipit* rhombisch, in individualisirten Massen und stengligen Aggregaten. Spaltbar nach $\infty P = 102^{\circ}36'$ sehr vollkommen. Spec. Gew. 7,077; gelbweiß, demantglänzend, durchscheinend; verknistert beim Erhitzen und erscheint nach dem Erkalten gelber; schmilzt sehr leicht; liefert auf der Kohle vor dem Löthrohr Blei, unter Ausstoßung saurer Dämpfe. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 272). RHODIUS (*Ann. Pharm.* 62, 373; *J. B.* 1847 u. 1848, 1228). SCHNABEL (*Rammelsb. Handb.*, 3. Suppl., 78; *J. B. ebendas.*).

	Mendipit.		BERZELIUS. (Mendipit.)	RHODIUS. (Brilon.)	SCHABEL. (Brilon.)
$PbCl^2$	278	38,39	34,63	39,06	38,74
2 PbO	446	61,61	55,82	60,10	61,26
Pb.O.CO			7,55		
SiO^2			1,46		
H^2O			0,54		
$PbCl^2,2PbO$	724	100,00	100,00	99,16	100,00

d. $PbCl^2,3PbO$. — *α. Wasserfrei.* Man schmilzt 1 At. Chlorblei mit 3 At. Bleioxyd zusammen, oder man erhitzt die gewässerte Verbindung. Grüngelb, von blättrigem Gefüge und blaßgelbem Pulver. DÖBEREINER. — *β. Gewässert.* $PbCl^2,3PbO,4H^2O$. — 1. Man zersetzt Chlorblei durch ein wässriges Alkali. BERZELIUS fällt in Wasser gelöstes Chlorblei durch Ammoniak. — 2. Man fällt Bleiessig durch Kochsalzlösung. BERZELIUS. — 3. Man zersetzt Kochsalzlösung durch Bleioxyd. SCHEELE zeigte 1775, daß sich auf diese Weise aus Kochsalz das Natron abscheiden läßt. Nach VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, 51) sind auf 1 Th. Kochsalz 7 Th. (etwa 2 At.) feingepulverte Bleiglätte nöthig. Das Gemenge, mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, wird weiß, und verdickt sich unter Aufquellen des Bleioxyds, daher wiederholter Zusatz von Wasser und Durcharbeiten nöthig ist; verdünnt man nach 4 Tagen mit Wasser und filtrirt, so hält das Filtrat blos Aetznatron, in dem wenig Chlorblei gelöst ist, aber kein Kochsalz mehr. — Nach Versuchen von ANTHON (*Repert.* 77, 105) wird selbst bei der zehnfachen Menge von Bleioxyd in 12 Tagen bei öfterem Schütteln das Kochsalz nur zur Hälfte zersetzt. — Weiße lockere Masse. Geht beim Erhitzen unter Verlust von 7 Proc. (Rechn. 7,07) Wasser in $PbCl^2,3PbO$ über; tritt an Säuren

Bleioxyd ab, während Chlorblei zurückbleibt. Löst sich fast gar nicht in Wasser, wenig in wässrigem Natron. VAUQUELIN.

e. $PbCl^2,5PbO$. — Durch Zusammenschmelzen von 1 At. Chlorblei mit 5 At. Bleioxyd. Pomeranzengelb, von hochgelbem Pulver. DÖBEREINER.

f. *Casseler Gelb*. — Wird bereitet durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Th. Salmiak mit ungefähr 10 Th. Massicot, Mennige oder Bleiweiß. Da ein Theil des Salmiaks unzersetzt verdampft, so hält die Verbindung ungefähr 7 At. Oxyd auf 1 At. Chlorblei. Ein Theil des Bleis wird hierbei durch Ammoniak reducirt. Sie ist schön gelb, und blättrig-strahlig krystallisirt.

D. *Chlorigsaures Bleioxyd*. — Man fällt chlorigs. Baryt, welcher viel freie chlorige Säure hält und überschüssig ist (oder chlorigs. Kalk in fast neutraler Lösung, SCHIEL), durch salpeters. Bleioxyd. Ueberschüssiges salpetersaures Bleioxyd würde den Niederschlag zum Theil lösen. — Schwefelgelbe Krystallschuppen, MILLON, besonders groß aus auf 50 bis 60° erwärmter Lösung von chlorigs. Kalk. SCHIEL. Zersetzt sich bei 126° (schon bei 100°, SCHIEL) mit Explosion. Entzündet Schwefelblumen, die damit zusammengerieben werden. MILLON. Schon beim Liegen werden Gemenge von chlorigs. Bleioxyd mit Schwefel oder Goldschwefel durch die Kohlensäure der Luft unter Explosion zersetzt. SCHIEL (*Ann. Pharm.* 109, 317; *J. B.* 1859, 99). Schwärzt sich anfangs in Schwefelwasserstoff, wird dann sogleich weiß, durch Umwandlung in schwefels. Bleioxyd. Entwickelt mit Vitriolöl und gleichviel Wasser chlorigs. Gas, besonders bei 40 bis 50°, und giebt 88,75 Proc. schwefels. Bleioxyd. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 327). Aus chlorigs. Kali erhält man zuweilen ein grünlichgelbes Salz, welches übrigens dieselbe Zusammensetzung (s. SCHIEL's Analyse) und Eigenschaften hat. SCHIEL.

	Krystallisirt.		MILLON.	SCHIEL.
PbO	223	65,21	65,39	65,23
Cl^2O^3	119	34,79		34,56
$Pb.O^2.(ClO)^2$	342	100,00		99,79

E. *Chlorigsaures Bleioxyd mit Chlorblei*. — Aus der Mutterlauge von D setzen sich nach einiger Zeit kleine, schwach gelbe Krystalle ab, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind, mit Schwefel zusammengerieben verpuffen und mit verdünnter Salpetersäure chlorige Säure entwickeln. Sie haben gewöhnlich die Zusammensetzung a, ein Mal die Zusammensetzung b. SCHIEL.

	a.		SCHIEL.		b.		SCHIEL.
11 Pb	2277	67,23	67,09	3 Pb	621	64,55	65,24
20 Cl	710	20,96	20,92	6 Cl	213	22,14	21,41
25 O	400	11,81	12,49	8 O	128	13,31	13,35
$6(Pb.O^2.[ClO]^2),4PbCl^2,PbO$	3387	100,00	100,50	$2(Pb.O^2.[ClO]^2),PbCl^2$	962	100,00	100,00

F. *Chlorsaures Bleioxyd*. — Durch Auflösen von Bleioxyd in wässriger Chlorsäure. Weiße, glänzende Blättchen, welche süß und herb schmecken und Lackmus nicht röthen. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 127). Beim Erkalten einer heißen Lösung entstehen Säulen, die an der Luft matt und undurchsichtig werden. WÄCHTER. Monoklinisch, isomorph mit dem entsprechenden Bariumsalz. Die Krystalle zeigen gewöhnlich nur ∞P und 0P, seltener auch die beiden anderen Pinakoide, ∞P∞ und ∞P̀∞, und das Hemidoma —P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 82°40′; 0P : ∞P∞ = 93°0′; 0P : —P∞ = 141°26′; 0P : ∞P = 91°59′. MARIGNAC (*Recherches*, Genf 1855, 59; *J. B.* 1855, 398). — Zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Verliert bei 150° alles Wasser; bei 230° zersetzt es sich plötz-

lich unter Zischen, indem Chlor und Sauerstoff entweichen und ein schwarzes, theilweise geschmolzenes Gemenge von Bleihyperoxyd und Chlorblei zurückbleibt. Dieses läßt bei weiterem Erhitzen gelbes $2PbCl^2,PbO$. Mit brennbaren Körpern gemischt, detonirt das chlors. Bleioxyd durch Schlag eben so heftig wie chlors. Kali. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 30, 321; *Ann. Pharm.* 52, 233).

	Krystallisirt.		WÄCHTER.
PbO	223	56,89	56,92
Cl^2O^5	151	38,52	
H^2O	18	4,59	4,59
$Pb.O^2.(ClO^2)^2,H^2O$	392	100,00	

G. *Ueberchlorsaures Bleioxyd.* — Von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306) zuerst erhalten. — a. *Basische Salze.* — *α*. Beim Kochen der conc. Lösung von b mit viel überschüssigem kohlens. Bleioxyd und Verdunsten des Filtrats werden undeutliche matte Krystalle erhalten, welche in Berührung mit Wasser in lösliches Salz *β* und einen weißen Rückstand zerfallen, letzterer ist wahrscheinlich ein sehr basisches Salz. MARIGNAC (*Recherches,* Genève 1855, 63; *J. B.* 1855, 399).

β. Bei weniger großem Ueberschuß von kohlens. Bleioxyd oder durch Verdunsten oder Erkaltenlassen der nach *α* erhaltenen Lösung erhält man zweierlei Krystalle *β*a und *β*b von derselben Zusammensetzung. Sie bilden sich bei derselben Temperatur, zuweilen in derselben Lösung. Ein Ueberschuß von Basis scheint die Bildung der Krystalle *β*b zu befördern; umgekehrt giebt die Lösung die Krystalle *β*b beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser sehr häufig Krystalle von *β*a. — *β*a bewahrt an der Luft Glanz und Durchsichtigkeit, *β*b wird, aus der Mutterlauge genommen, bald matt. Beide Formen sind monoklinisch und von einander unabhängig. Die erste bildet Combinationen von ∞P, 0P, P∞, 2P∞, 2P2. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 71°50′; 0P : ∞P = 105°24′; 0P : P∞ = 112°1′; 0P : 2P∞ = 87°3′. Die zweite besteht aus ∞P, P̀∞, P∞, —P∞, 2P2. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 90°17′; P̀∞ : P̀∞ (an den Enden der Hauptaxe) = 113°2′; P∞ : —P∞ = 112°39′; ∞P : P∞ = 111°44′; ∞P : —P∞ = 114°32′. MARIGNAC.

			MARIGNAC.	
			*β*a.	*β*b.
2 PbO	446	67,09	66,63	66,64
2 Cl	71	10,66	10,67	10,71
7 O	112	16,84		
2 H^2O	36	5,41		
$2PbO,Cl^2O^7,2H^2O$	665	100,00		

Bei 100° verlieren beide Salze 1 At. H^2O (gef. für *β*a 2,99, für *β*b 2,92 Proc.; Rechn. 2,70). Beim Glühen mit einem bekannten Gewicht trocknem kohlens. Natrons verlor *β*a 32,12 Proc., *β*b 32,57 Proc. (Rechn. für $2H^2O + 8O + CO^2 = 31,26$). MARIGNAC.

b. *Neutrales.* — Durch Auflösen von kohlens. Bleioxyd in Ueberchlorsäure. Aeußerst leicht lösliche Nadeln. MARIGNAC. Verliert weder im Vacuum noch bei 100° Wasser. ROSCOE (*Ann. Pharm.* 121, 356; *J. B.* 1861, 147).

			ROSCOE.
Pb	207	45,00	44,78
2 ClO^4	199	43,26	42,22
3 H^2O	54	11,74	
$Pb.O^2.(ClO^3)^2,3H^2O$	460	100,00	

H. *Kohlensaures Bleioxyd mit Chlorblei.* — Natürlich als *Hornblei* oder *Phosgenit.* Tetragonal, von prismatischem, bisweilen auch von pyramidalem Habitus.

Von Prismen kommen vor ∞P, ∞P2, ∞P∞. Außerdem die basische Fläche und die Pyramiden P, $^{3}/_{2}$P, $^{5}/_{2}$P, 2P∞, sowie die ditetragonale Pyramide 2P2. — P = 113°56′ (Basis), 107°17′ (Polkante); 2P∞ = 130°37′ (Basis), 100°3′ (Polkante); 2P2 = 135°18′ (Basis), 131°8′, 145°59′ (Polkanten). Spaltbar parallel ∞P. KOKSCHAROW (*Petersb. Acad. Bull.* 9, 231; *J. B.* 1865, 913). — Spec. Gew. 6 bis 6,31. Härte 2,75 bis 3. Farblos bis gelblich, durchscheinend. Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 85, 141; *J. B.* 1852, 898) zieht schon kaltes Wasser das Chlorblei aus. — Kocht man 1 At. kohlens. Bleioxyd mit 1 At. (oder mehr) Chlorblei und mit Wasser, so verliert das Wasser bald seinen süßen Geschmack, indem das Chlorblei durch Verbindung mit dem kohlens. Bleioxyd unlöslich wird. — Weißes, schweres Pulver. — Die natürliche und die künstliche Verbindung schmilzt sehr leicht, und verwandelt sich bei höherer Temperatur, unter Kochen und Verlust von 7,75 Proc. Kohlensäure, in das Bleioxyd-Chlorblei b. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 251). BERZELIUS (*Syst. d. Mineral.* 241).

	Hornblei.		KLAPROTH.	RAMMELSBERG.	SMITH.	KRUG v. NIDDA.
$PbCl^2$	278	51,01	53,5	50,93	51,78	50,450
$Pb.O^2.CO$	267	48,99	48,4	48,45	48,22	49,440
Silber						0,003
$PbCl^2,Pb.O^2.CO$	545	100,00	101,9	99,38	100,00	99,893

KLAPROTH (*Beiträge* 3, 141; neu berechnet); SMITH (*Phil. Mag.* [4] 2, 121); KRUG v. NIDDA (*Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* 2, 128; *J. B.* 1850, 762).

I. *Borsaures Bleioxyd mit Chlorblei.* $PbO,B^2O^3,PbCl^2,H^2O$. — Siedende concentrirte Lösungen von Borax und Chlorblei gaben beim Vermischen einmal diese Verbindung als einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Er wurde mit lauwarmem Wasser gewaschen. Kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein, heißes zersetzt ihn sehr langsam in seine Bestandtheile. Unlöslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnter heißer Salpetersäure, aus welcher Lösung sich beim Erkalten lange Nadeln von Chlorblei absetzen. Verliert gegen 200° 3,59 Proc. Wasser (Rechn. 3,05). Bei schwacher Rothgluth schmilzt er zu einer hellbernsteingelben Perle, die kalt fast farblos und etwas opalisirend erscheint. Schmilzt bei Rothgluth auf Kohle oder Platin ohne Dampf, wird nach und nach dunkler und dicker wie geschmolzener Schwefel, und erstarrt beim Erkalten rasch zu einer undurchsichtigen strohgelben, zerbrechlichen, strahlig-krystallischen Masse, der Molybdänsäure sehr ähnlich. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz hielt 72,45 Proc. Pb, 10,79 B^2O^4, 13,17 Cl, 3,59 H^2O (Rechn. 70,28, 14,62, 12,05, 3,05). HERAPATH (*Phil. Mag.* [3] 34, 375; *Pharm. Centr.* 1849, 581).

K. *Phosphorigsaures Bleioxyd mit Chlorblei.* — Bleisalze fällen aus in Wasser gelöstem und mit einem Alkali neutralisirtem Phosphorchlorür eine Verbindung von phosphorigs. Bleioxyd und Chlorblei, aus welcher kochendes Wasser letzteres aufnimmt. BERZELIUS.

L. *Phosphors. Bleioxyd mit Chlorblei.* — a. $2[Pb^3.O^6.(PO)^2],PbCl^2$. — Man gießt in die Lösung von Chlorblei eine zum Ausfällen des Bleis ungenügende Menge $^{2}/_{3}$-gesättigtes phosphors. Natron, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und wäscht mit heißem Wasser. Wird beim Erhitzen gelb und läßt dabei viel Chlorblei entweichen, der Rest scheint in b übergegangen zu sein und wird in der Hitze nicht mehr gelb. Zeigt vor dem Löthrohr die Erscheinung des Krystallisirens und Erglühens. Vergl. orthophosphors. Bleioxyd (III, 228). HEINTZ (*Pogg.* 73, 119; *J. B.* 1847 u. 1848, 343).

			HEINTZ.
7 Pb	1449	76,26	75,34
2 Cl	71	3,74	3,56
6 O	96	5,05	6,07
2 P^2O^5	284	14,95	15,03
$2[Pb^3.O^6.(PO)^2],PbCl^2$	1900	100,00	100,00

Nach GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 505) hält der Niederschlag $H^2Pb^2.O^6.(PO)^2,PbCl^2$, ist krystallisch und verliert bei 100°, aber sehr langsam, sein Wasser. Eine Analyse giebt GERHARDT nicht.

b. $3[Pb^3.O^6.(PO)^2],PbCl^2$. — *α. Wasserfreies.* — Natürlich als *Pyromorphit*. Findet sich nach NÖGGERATH (*Jahrb. Min.* 1847, Heft 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 1214) als Hüttenproduct. — 1. Man schmilzt 1 Th. gesättigtes phosphors. Natron mit 7 Th. Chlorblei im verschlossenen Tiegel, läßt fast bis zum Erstarrungspuncte des Chlorbleis erkalten und gießt den noch flüssigen Theil ab. MANROSS (*Ann. Pharm.* 82, 348; *J. B.* 1852, 10). DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 451; *J. B.* 1863, 145. — *Compt. rend.* 47, 985; *J. B.* 1858, 72) erhitzen 12,2 Th. phosphors. Bleioxyd und 1,4 Th. Chlorblei mit überschüssigem Kochsalz, bis letzteres geschmolzen. — 2. Durch Erhitzen von a und b *β*. HEINTZ. — 3. Durch Erhitzen von pyrophosphors. Bleioxyd mit Wasser und Chlorblei auf 250°. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 419; *J. B.* 1860, 72). Beim Erhitzen von ²/₃-gesättigtem phosphors. Kalk mit Chlorbleilösung auf 100°, wobei die Flüssigkeit sauer wird, erhält man ein Gemenge von Pyromorphit mit Apatit. DEBRAY. — Nach (1) lange, lichtgelbe, durchsichtige, sehr glänzende, hexagonale Krystalle [der Combination ∞P, P, ohne eine Spur von 0P; — P = 80°46′ (Basis)] von 7,008 specifischem Gewicht, die vor dem Löthrohr geschmolzen polyedrische Form annehmen. MANROSS. Nach (3) feines Krystallpulver. — Der Pyromorphit ist verschieden gefärbt, fettglänzend und durchscheinend. Spec. Gew. 6,5 bis 7,1; Härte 3,5 bis 4. Hexagonal, von prismatischem Habitus. ∞P und 0P beherrschen die Formen; daneben erscheinen P, 2P, 4P und die verwendete Pyramide 2P2. — P = 80°11′ bis 80°40′ (Basis); man giebt gewöhnlich 80°44′ an. Demnach 0P : P = 139°38′; 0P : 4P = 106°23′; 0P : 2P = 120°28′; 0P : 2P2 = 124°11′. Spaltbar parallel P und ∞P in Spuren. — Leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten unter lebhaftem Erglühen zu einer eckigen Krystallmasse, die nach G. ROSE (*Pogg.* 85, 294) aus einem unsymmetrischen Aggregat einzelner Krystalle besteht; doch beobachtete KENNGOTT (*Wien. Akad. Ber.* 10, 180; *J. B.* 1853, 841) das Auftreten von ∞O, ∞O∞ und noch einem unbestimmten Ikositetraeder. — Das Chlorblei ist in einigen Pyromorphiten zum Theil durch Fluorcalcium vertreten, und das phosphors. Bleioxyd durch phosphors. Kalk oder arsens. Bleioxyd oder vanadins. Bleioxyd. Die kalkhaltigen Erze kann man mit FUCHS als Gemische von Apatit und Pyromorphit betrachten. Die arsenhaltenden schmelzen auf der Kohle vor dem Löthrohr unter Reduction von Blei. H. ROSE.

				KERSTEN.	WÖHLER.
			MANROSS.	Pyromorphit.	
3 ($Pb^3.O^6.[PO]^2$)	2433	89,75	88,23	89,91	90,09
$PbCl^2$	278	10,25	11,89	10,09	9,91
$3(Pb^3.O^6.[PO]^2),PbCl^2$	2711	100,00	100,12	100,00	100,00

KERSTEN (*Schw.* 61, 1; *Pogg.* 26, 489); WÖHLER (*Pogg.* 4, 161). Diese und andere Analysen s. auch in *Dana's Syst.*, 5 Ed., 536. — FUCHS (*Jahrb. Min.* 1867, 824; *J. B.* 1867, 1001).

β. Gewässertes. — Man gießt in kochende Chlorbleilösung einen Ueberschuß von kochendem ²/₃-gesättigtem phosphors. Natron, kocht noch einige Zeit und wäscht mit kochendem Wasser aus. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure verwandelt das Salz in schwer lösliches salpeter-phosphors. Bleioxyd. Beim Glühen im Glasrohr entweichen etwas Chlorblei und das Wasser. Vor dem Löthrohr geglüht, zeigt es beim Erkalten die Erscheinung des Krystallisirens und Erglühens. HEINTZ.

				Heintz.
10 Pb	2070	75,85		75,17
2 Cl	71	2,60		2,70
3 P^2O^5	426	15,61		15,46
9 O	144	5,28	5,94	6,67
H^2O	18	0,66		
$3(Pb^3.O^6.[PO]^2),PbCl^2,H^2O$	2729	100,00		100,00

M. *Chlorblei-Schwefelblei.* — Fällt man ein Bleisalz, z. B. wässriges Chlorblei, durch ein Gemisch von Schwefelwasserstoffwasser und Salzsäure, so entsteht ein erst gelbrother, dann rother Niederschlag, ungefähr 56 Proc. (3 At.) Schwefelblei auf 44 Proc. (2 At.) Chlorblei haltend. Ueberschüssiges Schwefelwasserstoffwasser verwandelt ihn unter Schwärzung in Schwefelblei; so auch kochendes Wasser, welches das Chlorblei auszieht; auch schwärzt er sich durch Kali, welches das Chlor entzieht. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 27). — Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von 1/2 Th. Bleizucker in 100 Wasser, mit 10 Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, so entsteht ein schön carmoisinrother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei. Wendet man 1 Th. Bleizucker, 112 Wasser und 14 Th. eines vor 2 Tagen bereiteten und Untersalpetersäure haltenden Gemisches von 2 Th. conc. Salzsäure und 1 Salpetersäure an, so bewirkt Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit einen zuerst gelbrothen, dann zinnoberrothen körnigen Niederschlag. (Längeres Durchleiten von Schwefelwasserstoff würde den Niederschlag erst kermesinroth, dann braun und schwarz färben.) Der körnige Niederschlag geht durch Kochen mit Wasser, welches viel Chlorblei auszieht, in ein braunrothes lockeres Pulver über, welches sich dann nicht weiter verändert, aber beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre unter Entwicklung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu einer braunen Masse schmilzt. Hiernach hatte die Untersalpetersäure aus dem Schwefelwasserstoff Schwefel gefällt, und der rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Chlorblei mit Mehrfach-Schwefelblei. Reinsch (*Repert.* 56, 183; *J. pr. Chem.* 13, 130).

N. *Schwefelsaures Bleioxyd-Chlorblei.* — 1 At. Chlorblei schmilzt leicht und dünn mit 1, 2 oder 4 At. schwefels. Bleioxyd zusammen. Bei 1 At. schwefels. Bleioxyd erhält man einen weißen, krystallischen, wenig blasigen Schmelz; bei 2 oder 4 At. einen wenig krystallischen. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 298). — Bei siebenjähriger Einwirkung von Bleiglanz auf eine mit Kochsalz versetzte Kupfervitriollösung bildeten sich neben anderen Verbindungen gelbe Nadeln einer Verbindung von schwefels. Bleioxyd und Chlorblei. Becquerel (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7).

O. *Chlorjodblei.* — a. $2PbCl^2,PbJ^2$. — Gelbe Nadeln, welche sich aus der Lösung von Jodblei in heißem wässrigen Salmiak beim Erkalten scheiden, auch durch Vermischen von wässrigem Chlorblei mit Jodnatrium zu erhalten. Poggiale (*J. pr. Chem.* 35, 329). — b. $PbCl^2,PbJ^2$. — Man löst Jodblei in kochender Salzsäure, läßt die blaß rothgelbe Lösung erkalten, Labouré (*J. Pharm.* [3] 4, 328), und trocknet die schwefelgelben Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden, auf Ziegelsteinen, dann neben Aetzkali. Sie halten 52,23 Proc. Blei, Dietzell (*Dingl.* 190, 42), 54,07 Proc., also mehr als 1 At. Jodblei auf 1 At. Chlorblei. Engelhardt.

c. Die durch Einwirkung von Chlormetallen auf Jodblei entstehenden Krystalle halten Jod und Chlor nach wechselnden Verhältnissen, doch sind zwei Reihen von Verbindungen zu unterscheiden: *α*. Schwefelgelbe Nadeln, deren Zusammensetzung zwischen $PbCl^2$ und $PbCl^2,PbJ^2$ liegt (gef. im Max. 68,93 Proc., im Min. 59,35 Proc. Pb). Sie entstehen beim Kochen von Chlorblei mit Jodblei, auch von Chlorsilber oder Eisenchlorid mit überschüssigem Jodblei. — *β*. Glänzende, dunkler gelbe Nadeln, deren Zusammensetzung zwischen PbJ^2 und $PbCl^2,PbJ^2$ liegt (gef. im Max. 54,12 Proc., im Min. 50,8 Proc. Pb). Sie werden durch Kochen von Jodblei mit conc. wässrigen Lösungen von Chlornatrium, -Barium, -Calcium, -Mangan, -Kobalt, -Nickel, -Zink, auch

von Zinnchlorür, Zinnchlorid, Chloraluminium oder Chromchlorid erhalten. Sie zersetzen sich am Lichte unter Ausscheidung von Jod, um so leichter, je weniger Blei sie enthalten, und scheiden mit Wasser Jodblei aus. ENGELHARDT (*Petersb. Acad. Bull.* 14, 145; *J. pr. Chem.* 67, 293).

P. *Chlorjodblei mit Bleioxyd.* — Natürlich als *Schwarzenbergit* (*Dana's Syst.*, 5. Edit., 120). Fällt man chlorhaltiges Jodkalium in conc. Lösung mit schwach überschüssigem Bleizucker, vertheilt den Niederschlag in viel warmem Wasser und löst durch Zusatz von möglichst wenig Essigsäure, so entstehen beim Abdampfen vor dem Jodblei charakteristische, vollkommen ausgebildete, grünlichgelbe Prismen eines basischen Chlorbleis von wechselnder Zusammensetzung, bei stärkerem Chlorgehalt von lichterer Farbe. DIETZELL.

Blei und Fluor.

A. *Fluorblei.* — Die Flußsäure greift bei keiner Temperatur unter ihrem Siedpuncte das Blei an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Man behandelt Bleioxydhydrat oder kohlens. Bleioxyd mit viel überschüssiger Flußsäure, dampft ab und calcinirt. FREMY. BERZELIUS. Fällt man Fluorkalium mit salpeters. oder essigs. Bleioxyd, so werden Krystalle erhalten, welche vom Fällungsmittel halten. FREMY. — Weißes, krystallisches, FREMY, nach SCHEELE nicht krystallisches Pulver; leicht schmelzbar, dann zur gelben Masse erstarrend. BERZELIUS. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen, BERZELIUS, nicht im Sauerstoff bei Rothgluth, FREMY, entwickelt dagegen an der Luft oder beim Hinzutreten von Wasserdampf Flußsäure, BERZELIUS, und läßt basisches Fluorblei. FREMY. Wasserstoff reducirt Fluorblei unter Rothgluth, Kohle entwickelt weder Kohlensäure noch Kohlenoxyd und läßt es meist unverändert. FREMY. — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in einer Glasretorte in Schwefelblei und in schwefligs. und Fluorsiliciumgas. UNVERDORBEN. Im zugeschmolzenen Glasrohr wirken Fluorblei und Schwefel unter 140° nicht aufeinander; bei höherer Temperatur wird auch die Kieselsäure zersetzt. PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* 46, 258; *J. B.* 1862, 90). Phosphor und Jod (auch Chlor, KNOX) wirken kaum ein. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 33). — Amorpher Phosphor, mit Fluorblei erhitzt, zersetzt es nur in Berührung mit Kieselsäure, PFAUNDLER, so auch Phosphordampf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Vergl. auch PFAUNDLER, DUMAS und DAVY (bei Fluor). — Vitriolöl entwickelt daraus schon in der Kälte Flußsäure, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; es bleibt eine Verbindung von schwefels. Bleioxyd und Fluorblei. LOUYET. Wässriges Ammoniak entzieht so viel Säure, daß die folgende Verbindung entsteht. Das Fluorblei löst sich sehr wenig in Wasser und nicht reichlicher in wässriger Flußsäure, BERZELIUS (*Pogg.* 1, 31); in größerer Menge wird es von Salz- und Salpetersäure aufgenommen, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, bei deren Abdampfen es zersetzt wird. BERZELIUS.

			FREMY.
Pb	207	84,49	84,37
2 F	38	15,51	
PbF^2	245	100,00	

B. *Bleioxyd-Fluorblei.* — 1. Man zersetzt Fluorblei durch wässriges Ammoniak. — 2. Man schmelzt ein Fluoralkalimetall mit Bleioxyd und laugt die gepulverte Masse mit Wasser aus, wobei es zurückbleibt. — Schmeckt zusammenziehend. Löst sich, nach Entfernung der salzhaltigen Flüssigkeit, in reinem Wasser; die Lösung setzt an der Luft eine aus kohlens. Bleioxyd und Fluorblei bestehende Rinde ab. BERZELIUS.

C. *Fluorborblei.* $PbF^2,2BoF^3$. — Man fügt zu Borfluorwasserstoffsäure so lange in kleinen Portionen kohlens. Bleioxyd, bis ein Niederschlag entsteht. Durch Erkälten der zum Syrup abgedampften Lösung erhält man lange Nadeln; durch langsames Verdunsten kurze, vierseitige Säulen oder Tafeln. Schmeckt süß zusammenziehend, hinterher säuerlich. Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Weingeist in ein sich auflösendes *saures* und in ein zurückbleibendes weißes *basisches Salz* zersetzt. Berzelius. — Eine andere, leicht schmelzbare, basische Verbindung erhält man durch Erhitzen des Fluorborbleis mit Bleioxyd. Aus dieser nimmt Wasser ein basisches Bleisalz auf, dessen Auflösung durch Kohlensäure zersetzt wird. Berzelius.

D. *Fluorchlorblei.* $PbCl^2,PbF^2$. — 1. Man fällt wässriges Fluornatrium durch kochendes wässriges Chlorblei. — 2. Man fällt eine wässrige Lösung von 2 Th. Fluornatrium und 3 Th. Kochsalz durch Bleizucker. — Weißes Pulver, in der Hitze ohne Verlust von Wasser oder Säure schmelzend. Löst sich wenig in Wasser, und zwar ohne daß der zurückbleibende Theil seine Zusammensetzung ändert. Löst sich leicht in Salpetersäure. Berzelius.

Blei und Stickstoff.

A. *Stickstoffbleioxyd?* — Durch anhaltendes Glühen des salpeters. Bleioxyds in einem nicht zu kleinen bedeckten Porzellantiegel über der Weingeistlampe bildet sich an der Oberfläche und im Inneren der Masse ein schmutzig gelbrother, amorpher Körper, welcher bei heftigem Glühen zu Bleioxyd wird, mit Salpeter- oder Essigsäure 3,64 bis 5,99 Proc. Stickstoff entwickelt, außerdem nur Bleioxyd mit etwas Mennige enthält. Bley (*J. pr. Chem.* 39, 23). — Nach Stammer (*Ann. Pharm.* 70, 296) besteht der gelbrothe Körper aus Bleioxyd und Mennige; Bley (*J. pr. Chem.* 50, 380) hält die Existenz eines Stickstoffbleioxyds darin aufrecht.

B. *Salpetrigs. Bleioxyd.* — a. *Basische Salze.* — *α.* $4PbO,N^2O^3,H^2O$. Man kocht ungefähr 12 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben 1 Th. salpeters. Bleioxyd mit $1^1/_2$ Th. oder mehr Blei und ungefähr 50 Th. Wasser, filtrirt und kühlt zum Krystallisiren ab. Berzelius (*Gilb.* 40, 194 u. 200; 46, 156). Chevreul (*Ann. Chim.* 83, 72; Ausz. *Gilb.* 46, 176). Die Lösung färbt sich beim Kochen zuerst gelb, durch Bildung des gelben Salzes C, d, hierauf entfärbt sie sich und giebt beim Erkalten das gewünschte Salz. Chevreul. Bei zu kurzem Kochen erhält man ziegelfarbige Nadeln, durch das Salz C, a verunreinigt. Chevreul. Peligot. — Die Bildung des Salzes erfolgt nach Berzelius und Chevreul auch bei völlig abgehaltener Luft, und unter Stickoxydentwicklung. Diese Entwicklung beginnt gewöhnlich erst bei 80° und wird später fast unmerklich. Bromeis (*Ann. Pharm.* 72, 38; *J. B.* 1849, 280). Der Vorgang ist also wohl folgender: $5(Pb.O^2.2NO) + 11Pb + 4(4PbO,N^2O^3) + 2NO$. Hiernach kommen auf 100 Th. salpeters. Bleioxyd 137,6 Blei. Nach Chevreul nehmen 100 Th. salpeters. Bleioxyd bei sehr langem Kochen 135, nach Berzelius 127 Th. Blei auf. 100 Th. salpeters. Bleioxyd müßten nach der Formel 238,3 Th. Salz liefern, Chevreul erhielt ungefähr 216,5.

Blaß fleischrothe (rosenrothe, Peligot; zuweilen grünbraune, Bromeis), seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, Chevreul; bei raschem Abkühlen der Lösung weißes Pulver. Peligot. Reagirt stark alkalisch; ist in trocknem Zustande luftbeständig. Verliert sein Wasser erst über 100°, Peligot; noch nicht bei 150°. Bromeis. Verliert schon bei 100° etwas Säure, beim Glühen alle, Chevreul, und zwar ohne Schmelzung. Berzelius. Fällt man aus der Lösung einen Theil des Oxyds durch Schwefelsäure oder Kohlensäure, so wird sie gelb; aus 100 Th. des gelösten Salzes

fällt Kohlensäure 63,6 Th. Oxyd. CHEVREUL. Löst man das Salz in kalter Salpetersäure oder conc. Essigsäure, die man allmählich zufügt, damit keine Erhitzung eintritt, so erhält man ohne Entwicklung eines Gases eine gelbe Flüssigkeit. Die essigs. Lösung von 100 Th. Salz, mit Bleihyperoxyd geschüttelt, nimmt 49,5 Th. auf, indem sich salpeters. und essigs. Bleioxyd bilden: $4PbO,N^2O^3 + 2PbO^2 + 10H.O.C^2H^3O = Pb.O^2.2NO^2 + 5[Pb.O^2.(C^2H^3O)^2] + 5H^2O$ (Rechn. 48,44). PELIGOT. Das Salz löst sich in 143 Th. Wasser von 23°, in 33 kochendem, CHEVREUL; in 1250 Th. kaltem Wasser, in 34,5 kochendem. PELIGOT.

			BERZELIUS.	CHEVREUL.
4 PbO	892	90,47	90,38	90,1
N^2O^3	76	7,71	7,74	9,9
H^2O	18	1,82	1,88	
$4PbO,N^2O^3,H^2O$	986	100,00	100,00	

Oder:			PELIGOT.	BROMEIS.
4 PbO	892	90,47	90,42	90,39
2 N	28	2,84	3,10	2,74
3 O	48	4,87		4,58
H^2O	18	1,82	1,93	2,29
$4PbO,N^2O^3,H^2O$	986	100,0		100,00

β. $3PbO,N^2O^3$. — Man kocht das pomeranzengelbe Salz C, a einige Stunden mit metallischem Blei. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 72, 50). Concentrisch gruppirte, feine Krystallnadeln, bald von ziegelrother, bald von grüner Farbe und zuweilen von verschiedenen Mitteltönen zwischen diesen beiden Farben. BROMEIS.

			BROMEIS. 1.	BROMEIS. 2.
3 PbO	669	89,80	89,43	89,43
2 N	28	3,76	3,74	3,72
3 O	48	6,44	6,04	6,39
Wasser			0,69	0,46
$3PbO,N^2O^3$	745	100,00	100,00	100,00

(1) bezieht sich auf 3 Proben vom ziegelrothen, (2) auf 3 vom grünen matten und glänzenden Salz. Den Wassergehalt (im Maximum 0,93 Proc.) betrachtet BROMEIS als unwesentlich.

γ. $2PbO,N^2O^3,H^2O$. — Man kocht das Salz C, d kurze Zeit mit metallischem Blei. Beim Erkalten setzt sich das halbsaure Salz auf den Krystallen des untersalpeters. Bleioxyds in goldgelben Nadeln ab. Rhombisch, rectanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden, einspringende Winkel am Ende deuten auf Zwillingsbildung. BROMEIS.

			BROMEIS.
2 PbO	446	82,60	82,46
2 N	28	5,18	4,91
3 O	48	8,89	8,93
H^2O	18	3,33	3,70
$2PbO,N^2O^3,H^2O$	540	100,00	100,00

b. *Neutrales.* — 1. Man leitet durch die Lösung von a, α in heißem Wasser Kohlensäure, welche 3/4 des Bleioxyds fällt, und läßt das gelbe Filtrat freiwillig, CHEVREUL, oder im Vacuum verdunsten. PELIGOT. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht salpetrige Säure. CHEVREUL. — 2. Durch Zersetzung von salpetrigs. Silberoxyd mit Chlorblei und Verdunsten der Lösung. LANG (*Sv. Vetensk. Akad. Handling.* 1860; *J. B.* 1862, 100). — Nach (1) gelbe lange Säulen, PELIGOT, gelbe Blättchen. CHEVREUL. Sehr leicht zersetzbar; sehr leicht in Wasser löslich. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 77, 87; *Ann. Pharm.* 39, 338). Nach (2) gelbe, völlig luftbeständige Salzkrusten,

leicht in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen, das trockne Salz zerfällt beim Erhitzen wie das Zink- und Kadmiumsalz. Lang.

			Lang (2).
PbO	223	70,36	69,94
N^2O^3	76	23,96	23,34
H^2O	18	5,68	
$Pb.O^2.(NO)^2,H^2O$	317	100,00	

C. *Salpetrig-salpetersaures Bleioxyd.* *Untersalpetersaures Bleioxyd.* — Vergl. Gerhardt (*Laur. et Gerh. C. R.* 6, 166). — a. $7PbO,N^2O^3,N^2O^5,3H^2O$. — 1. Man kocht die Lösung des Salzes C, d mit Bleioxyd, Peligot, oder mit Blei. Bromeis. — 2. Man kocht 2 At. salpetersaures Bleioxyd mit 3 At. Blei und sehr viel Wasser, und läßt das gelbe Filtrat zum Krystallisiren erkalten. Es entwickelt sich hierbei immer Stickoxyd. Bei mehr als 2 At. Blei und längerem Kochen erhält man eine farblose Lösung von B, a, α und bei kürzerem Kochen eine blaßgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein Gemenge der Salze C, a und C, d anschießen läßt, durch kochendes Wasser, welches letzteres Salz auszieht, zu scheiden. Peligot. — Pomeranzengelbe Säulen des rhombischen Systems. Combinationen eines Prismas, Domas und eines diesem entsprechenden vertikalen Pinakoids. Bromeis. Verliert das Wasser erst über 100°. — Löst sich in concentrirter Essigsäure, welche man allmählich zufügt, damit keine Erhitzung eintritt, ohne Entwicklung eines Gases; die gelbe Lösung von 100 Th. Salz löst 27 Th. Bleihyperoxyd unter Entfärbung und Bildung von salpeters. und essigs. Bleioxyd auf (Rechn. 26,57). Bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpeters. und salpetrigs. Baryt. Peligot.

			Peligot.	Bromeis.
7 PbO	1561	86,78	86,66	86,42
4 N	56	3,11	3,17	3,18
8 O	128	7,11		7,40
3 H^2O	54	3,00	3,03	3,00
$7PbO,N^2O^3,N^2O^5,3H^2O$	1799	100,00		100,00

Berzelius erhielt bei längerem Kochen von 1 Th. salpeters. Bleioxyd mit 1½ Th. Bleiblech und 50 Wasser bald Krystalle des blaßrothen Salzes B, a, α, bald ziegelfarbige Nadeln. Diese bilden sich zuweilen (vergl. auch C, b und C, c) und bestehen nach Peligot aus einem Gemenge des blaßrothen Salzes B, a, α und des pomeranzengelben C, a, welche sich schwierig durch siedendes Wasser trennen lassen, aber durch Kochen mit Blei sich völlig in B, a, α verwandeln.

b. $14PbO,3N^2O^3,N^2O^5,6H^2O$. — Bildet sich nach demselben Verfahren wie a. Orangerothe, aber stärker glänzende und flächenreichere Krystalle. Bromeis. — c. $14PbO,N^2O^3,3N^2O^5,6H^2O$. — Durch mehrtägiges Kochen von salpeters. Bleioxyd mit viel überschüssigem Blei scheiden sich auf Krystallen des grünen salpetrigs. Salzes hell ziegelrothe, wohl ausgebildete, harte Krystalle des rhombischen Systems ab, welche mechanisch vom grünen Salze getrennt werden. Combinationen eines Prismas von 123° mit einem Doma von 63°; spaltbar parallel der Basis und in geringerem Grade parallel dem Prisma. Bromeis.

	b.		Bromeis.
14 PbO	3122	87,55	87,70
8 N	112	3,14	3,20
14 O	224	6,28	6,18
6 H^2O	108	3,03	2,92
$14PbO,3N^2O^3,N^2O^5,6H^2O$	3566	100,00	100,00

	c.		Bromeis.
14 PbO	3122	86,01	86,02
8 N	112	3,08	3,07
18 O	288	7,93	7,82
6 H^2O	108	2,98	3,09
$14PbO,N^2O^3,3N^2O^5,6H^2O$	3630	100,00	100,00

Die Salze a, b und c haben fast genau dieselbe Zusammensetzung. Vergl. auch Gerhardt.

d. $4PbO,N^2O^3,N^2O^5,2H^2O$. — Zuerst von Proust erhalten, der es als ein salpeters. Bleisuboxyd betrachtete; von Berzelius als halb-salpetrigs. Bleioxyd angesehen. — Die Lösung von 1 At. salpeters. Bleioxyd in Wasser, mit etwas über 1 At., Berzelius, mit 1 At. Bleiblech, Peligot, einige Stunden zwischen 70 und 75° erwärmt, färbt sich gelb, und setzt beim Erkalten die gelben Schuppen des Salzes ab. Die Einwirkung beginnt zwischen 50 und 55°, erfolgt aber zwischen 70 und 75° rascher; über 80° zersetzt sich wieder ein Theil des Salzes unter Entwicklung von Stickoxyd. Im Anfange des Erhitzens setzen sich auch Krystalle von basisch-salpeters. Bleioxyd ab. Berzelius. — Die Temperatur ist möglichst niedrig zu halten, sonst bilden sich leicht noch basischere Verbindungen. Bromeis. So erhielt Derselbe einmal das Salz $10PbO,3N^2O^3,2N^2O^5,7H^2O$. Vergl. auch C, a. — Nach Berzelius erhält man bei 78 Blei auf 100 salpeters. Bleioxyd nach völliger Lösung des Bleis blos das gelbe Salz, nicht mit ziegelrothem gemengt; nach Peligot mengt sich aber auch bei diesem Verhältnisse schon Salz C, a bei. — 2. Leitet man die aus rauchender Salpetersäure beim Erhitzen aufsteigenden Dämpfe durch in Wasser vertheiltes Bleioxyd, so wird es weiß, und löst sich dann völlig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Abdampfen viel seidenglänzende Schuppen von salpetrigs. [oder salpetrigs-salpeters.?] Bleioxyd, nebst wenig salpeters. liefert. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 19, 179).

Gelbe glänzende Blätter und lange platte Nadeln. Berzelius. Rectanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden. Bromeis. Sie bläuen Lackmus, Berzelius, schmecken schwach süß und schrumpfend, Chevreul, und zeigen 2 Axen doppelter Strahlenbrechung. Herschel. — Das Salz verliert sein Wasser erst über 100°. Peligot. Es verliert schon bei 100° etwas Säure, und wird bei stärkerem Erhitzen teigig und dunkler. Chevreul. Beim Erhitzen entwickelt es ohne Schmelzung wässrige Säure und rothe Dämpfe. Bei 85° beginnt es sich zu zersetzen, bei höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser unter Aufblähen, behält aber seine Form bei, wenn man den Wassergehalt sehr langsam durch allmählich gesteigerte Hitze entzieht, wobei es endlich weiß wird und sich nun auch der Glühhitze ohne Formveränderung aussetzen läßt. Kocht man das trockne Salz mit Wasser, so bleibt es unverändert, bei Gegenwart von metallischem Blei zersetzt es sich langsam. Bromeis. — Es entwickelt mit erwärmten stärkeren Säuren rothe Dämpfe. Berzelius, Chevreul. Es löst sich in kalter concentrirter Essigsäure, die man, um Erhitzung zu vermeiden, allmählich zufügt, ohne Zersetzung mit gelber Farbe. 100 Th. Salz, in Essigsäure gelöst, lösen 44 Th. Bleihyperoxyd unter Bildung von salpetersaurem und essigsaurem Bleioxyd (Rechn. 42,99); bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpetrigs. und salpeters. Baryt. Peligot. Auch wenn man zur Lösung des Bleisalzes salpeters. Silberoxyd setzt, fällt sogleich salpetrigs. Silberoxyd. Gerhardt. — Das Salz löst sich in 80 Th. Wasser von 23°, Chevreul, in 85 Th. von gewöhnlicher Temperatur, Bromeis, in 10,6 kochendem; die gelbe Lösung wird durch Kohlensäure getrübt. Chevreul.

			Peligot.	Berzelius.	Bromeis.
4 PbO	892	80,23	79,90	80,0	79,80
4 N	56	5,04	5,00	5,0	4,93
8 O	128	11,50			11,12
2 H^2O	36	3,23	3,33		4,15
$4PbO,N^2O^3,N^2O^5,2H^2O$	1112	100,00			100,00

e. $4PbO,3N^2O^3,N^2O^5,4H^2O$. — Fällt man aus der Lösung des Salzes C, d die Hälfte des Bleioxyds durch Schwefelsäure, Berzelius, oder leitet man Kohlensäure ein, so lange sich kohlens. Bleioxyd abscheidet, so bilden sich beim Verdunsten des gelben Filtrats im Vacuum citronengelbe Oktaeder, Berzelius; beim Abdampfen anfangs weiße Nadeln und Schuppen, dann gelbe Oktaeder. Chevreul. Diese Oktaeder sind nach Berzelius und Nicklès (*Compt. rend.* 27, 244; *J. B.* 1847 u. 1848, 385) $Pb.O^2.(NO)^2,H^2O$; nach Nicklès können sie mit salpeters. Bleioxyd zusammenkrystallisiren; nach Peligot sind sie ein Gemenge, nach Gerhardt und Gomès (*Compt. rend.* 34, 187; *J. B.* 1852, 396) eine Verbindung von salpetrigs. und salpeters. Bleioxyd.

			Gomès.	Berzelius.	Nicklès.
2 Pb	414	63,69	63,5		
4 N	56	8,62	8,4		
9 O	144	22,15			
2 H^2O	36	5,54	5,10	5,7	5,85
$Pb.O^2.(NO)^2,Pb.O^2.(NO)(NO^2),2H^2O$	650	100,00			

D. *Salpetersaures Bleioxyd.* — a. *Basische Salze.* — *α.* $6PbO,N^2O^5,H^2O$. — Man fällt neutrales salpeters. Bleioxyd mit Ammoniak und digerirt den gewaschenen Niederschlag 12 Stunden mit Ammoniak, Berzelius; oder man fällt die wässrige Lösung eines der basischen Salze *β* oder *γ* mit Ammoniak. Löwe (*J. pr. Chem.* 98, 387; *J. B.* 1866, 235). — Weißes Pulver von schwach schrumpfendem Geschmack. Entwickelt in mäßiger Hitze Wasser und wird gelb, beim Erkalten wieder weiß; läßt beim Glühen gelbes pulvriges Bleioxyd. In Wasser fast unlöslich. Berzelius. Löwe.

			Berzelius.	Löwe.
6 PbO	1338	91,39	90,80	91,05
N^2O^5	108	7,38	7,37	
H^2O	18	1,23	1,83	
$6PbO,N^2O^5,H^2O$	1464	100,00	100,00	

β. $3PbO,N^2O^5$. — 1. Man fällt die Lösung des neutralen Salzes durch wenig überschüssiges Ammoniak, digerirt in einer verschlossenen Flasche, und fügt so oft kleine Mengen des neutralen Salzes zu, bis nur noch ein schwacher, durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbarer Ueberschuß von Ammoniak vorhanden ist. Weißes Pulver, welches bei schwachem Erhitzen das Wasser verliert und gelb, beim Erkalten wieder weiß wird, bei stärkerem Erhitzen citronengelbes Bleioxyd läßt. Löst sich wenig in reinem, nicht in salzhaltigem Wasser. Berzelius. — 2. Man fällt Bleiessig mit salpeters. Kali, wo bei conc. Lösungen ein anfangs klebriger, bei verdünnten ein krystallischer Niederschlag entsteht, welcher sich in Bleiessig, und in 119,2 Th. kaltem, 10,5 Th. kochendem Wasser löst. A. Vogel jun. (*Ann. Pharm.* 94, 97; *J. B.* 1855, 398). Je nach der Zusammensetzung des Bleiessigs werden dieses oder das folgende Salz, oder Gemenge erhalten; die Lösung des dreibasisch-essigs. Bleioxyds (durch Behandeln von 1 At. Bleizucker mit mindestens 2 At. reinem Bleioxyd oder nahezu 3 Atomen Bleiglätte dargestellt) liefert beim Vermischen mit salpeters. Kali dieses Salz, aber von wechselndem Wassergehalt. Löst sich etwas reichlicher in Wasser als *γ*, krystal-

lisirt aus der heiß gesättigten Lösung in kleinen, den Gefäßwandungen fest anhaftenden harten Säulen, welche, in Masse gesehen, einen schwach bläulichen Stich zeigen. Wird durch Weingeist aus der wässrigen Lösung krystallisch gefällt. Löst sich in überschüssigem Bleiessig. Kohlensäure trübt die wässrige Lösung und bildet anfangs γ, dann neutrales Salz. Löwe.

		Nach (2).	Löwe.			Nach (2).	Löwe.
6 PbO	1338	85,11	84,90	6 PbO	1338	84,15	84,26
2 N^2O^5	216	13,74	13,70	2 N^2O^5	216	13,59	13,23
H^2O	18	1,15	1,40	2 H^2O	36	2,26	2,50
$6PbO,2N^2O^5,H^2O$	1572	100,00	100,00	$6PbO,2N^2O^5,2H^2O$	1590	100,00	99,99

		Nach (1).	Berzelius.
6 PbO	1338	83,21	82,98
2 N^2O^5	216	13,43	13,52
3 H^2O	54	3,36	3,50
$6PbO,2N^2O^5,3H^2O$	1608	100,00	100,00

Löwe fand auch 83,17 bis 83,57 Proc. PbO, aber dieser Gehalt verminderte sich dann beim Umkrystallisiren, so daß vielleicht ein Gemenge verschiedener Salze vorlag. Vogel fand 80,90 Proc. Bleioxyd, 6,56 bei 205° fortgehendes Wasser in dem bei 100° getrockneten Salz, der Formel $3PbO,N^2O^5,3H^2O$ (Rechn. 80,53 PbO, 6,89 H^2O) entsprechend. Da er sein Salz drei Mal umkrystallisirte, so kann es wohl kaum Bleioxydhydrat enthalten haben, wie Löwe (*Anal. Zeitschr.* 4, 358) glaubt. Uebrigens scheint die Salpetersäure nie direct bestimmt zu sein. Kr.

γ. $2PbO,N^2O^5,H^2O$. — 1. Man kocht 1 Th. neutrales Salz mit 1 Th. Bleioxyd und mit Wasser, filtrirt und läßt krystallisiren. Chevreul (*Ann. Chim.* 83, 70). — 2. Man erhitzt das neutrale Salz mit Bleiweiß und Wasser, filtrirt kochend und erkältet. Die Kohlensäure entwickelt sich lebhaft, wie bei freier Salpetersäure; auch bei großem Ueberschuß von Bleiweiß entsteht kein oxydreicheres Salz. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, 107; *J. pr. Chem.* 25, 486). — 3. Man fällt das neutrale Salz durch nur so viel Ammoniak, daß nicht alles Bleioxyd niederfällt. Berzelius (*Gilb.* 46, 142). — 4. Beim Kochen des neutralen Salzes mit Zinkoxyd krystallisirt dieses Salz aus dem Filtrat. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 58, 191). — 5. Man fällt salpeters. Kali (oder neutrales salpeters. Bleioxyd) durch schwach überschüssiges zweifach-basischessigs. Bleioxyd (durch Behandeln von 1 At. Bleioxyd mit mindestens 1 At. Bleizucker erhalten), wäscht den schweren weißen Niederschlag mit kaltem ausgekochten Wasser, löst in kochendem, wobei meist Bleioxydhydrat zurückbleibt, und läßt bei Luftabschluß erkalten. Löwe. Guignet (*Compt. rend.* 56, 358; *J. B.* 1863, 244).

Wird durch Erkalten der heißen wässrigen Lösung in weißen Körnern und perlglänzenden Blättchen und Nadeln, Berzelius, nach (5) in ziemlich großen, stark glänzenden Säulen, bei Gegenwart von neutralem Salz oft in feinen Schuppen erhalten. Löwe. Schmeckt schwach süß und schrumpfend. Läßt bei gelindem Glühen Mennige, bei stärkerem gelbes Oxyd. Berzelius (*Pogg.* 19, 312). Verliert bei 100° nur wenig, erst zwischen 160 und 190° langsam alles Wasser; bei 200° wird das Salz gelb und entwickelt rothe Dämpfe. Pelouze. — Kohlensäure entzieht die Hälfte des Oxyds. Chevreul. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel mehr in kochendem. Berzelius. Pelouze. 1 Th. löst sich bei 19°,2 in 5,15 Th. Wasser. Pohl (*Wien. Akad. Ber.* 6, 597).

			Berzelius.	Chevreul.	Pelouze.	Löwe.
2 PbO	446	77,97	80,5	80,14	78,0	78,01
N^2O^5	108	18,88	19,5	19,86	19,0	18,95
H^2O	18	3,15			3,1	3,03
$2PbO,N^2O^5,H^2O$	572	100,00	100,0	100,00	100,1	99,99

Berzelius und Chevreul hielten die Krystalle für wasserfrei.

b. *Neutrales. Bleisalpeter.* — Erwärmte, verdünnte Salpetersäure löst das Blei nur langsam unter Salpetergasentwicklung; durch Auflösen des Oxyds erhält man dieselbe Verbindung. Stas (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [2] 10, 299) erhitzt das Metall mit concentrirter Säure, wo der gebildete Bleisalpeter sich fast ganz als Krystallmehl abscheidet. Nur wenn die Einwirkung der Säure und das Trocknen ununterbrochen fortgesetzt werden, bis sich keine Spur Säure bei 125° bis 130° entwickelt, erreichen 160 bis 200 Grm., anscheinend trocken, durch 8- bis 12-stündiges Erhitzen auf 140 bis 155° im trocknen Luftstrome ein constantes Gewicht. — Nach Knop (*Chem. Centr.* 1853, 17) erhält man bei langsamem Verdunsten der kalten Lösung durchsichtige, beim Abkühlen der heiß gesättigten oder Verdampfen in der Hitze undurchsichtige Krystalle. Nach v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 39, 439; *J. B.* 1860, 187) geben neutrale Lösungen immer milchweiße Krystalle; versetzt man die Lösung mit viel freier Salpetersäure, concentrirt heiß und läßt langsam erkalten so erhält man sie groß und wasserhell. — Krystallsystem tesseral. O, ∞O∞, so daß gewöhnlich O vorherrscht. Zwillingskrystalle nach dem Gesetze: Zwillingsebene parallel O. In anderen Krystallen herrscht ∞O∞ vor, und daneben erscheinen O und sehr untergeordnet $\left[\frac{\infty O2}{2}\right]$. Haidinger (*Edinb. J. of sc.* 1, 102); Wackernagel (*Kastn. Arch.* 5, 295). — Spec. Gew. 4,3998, Karsten; 4,581, Filhol; 4,472 bei 3°,9, Joule u. Playfair; 4,509, Schröder; 4,235. Buignet. — Nach obiger Weise getrocknet verliert es nicht an Gewicht im Luftstrome bei 200°, bei einer wenig höheren Temperatur giebt es fortwährend saure Dämpfe aus. Stas. — Entwickelt in der Glühhitze unter Verknistern Sauerstoff und Untersalpetersäure und läßt Bleioxyd. Vergl. Stickstoffbleioxyd (III, 255). Glüht man das Salz im Silbertiegel nicht bis zur völligen Zersetzung, bis es sich mit einer metallischen Haut überzogen hat, und kocht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so setzt das Filtrat beim Erkalten basisch-salpeters. Salz a, γ, die Mutterlauge beim Abdampfen metallisches Blei ab, während neutrales Salz gelöst bleibt. Hess (*Pogg.* 12, 262). — Verpufft auf glühenden Kohlen und schwach beim Reiben mit Schwefel. — Luftbeständig. Löst sich in Wasser unter starker Erkältung. H. Rose. 1 Th. Salz löst sich in 7½ Th. kaltem Wasser, Mitscherlich; in 1,989 Th. Wasser von 17°,5 zu einer Flüssigkeit von 1,3978 spec. Gew., Karsten, in 1,707 Th. Wasser von 22°,3 und in 1,585 von 24°,7. Kopp. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung 1,372. Anthon. 1 Th. löst sich bei

	0°	10°	25°	45°	65°	85°	100°
in	2,58	2,07	1,65	1,25	0,99	0,83	0,72

Th. Wasser. Kremers (*Pogg.* 92, 497; *J. B.* 1854, 294). 1 Liter bei 15° gesättigte Lösung hält 461,49 Grm. Salz, 928,58 Grm. Wasser und hat das spec. Gew. 1,39. Michel u. Krafft (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 471; *J. B.* 1854, 296). 100 Th. der bei 19 bis 20° gesättigten Lösung halten 35,80 Th. Salz. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 53, 2, 221; *J. B.* 1866, 59). Die gesättigte Lösung siedet bei 103°,5. Kremers. Ueber das spec. Gew. der Lösungen s. noch Kremers (*Pogg.* 95, 110; 96, 39; *J. B.* 1855, 295). Schiff (*Ann. Pharm.* 108, 326; *J. B.* 1858, 39). — 100 Th. Weingeist vom spec. Gew. 0,9282 lösen bei 4° 4,96, bei 8° 5,82, bei 22° 8,77, bei 40° 12,8, bei 50° 14,9 Th. Salz. Gerardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 129; *J. B.* 1865, 66). — Salpetersäure schlägt das Salz aus der wässrigen Lösung nieder. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 288). Hat Neigung, sich den durch Fällung erzeugten unlöslichen Bleisalzen beizumischen, wenn es im Ueberschuß vorhanden ist. Berzelius.

			Stas.	Oder:			Döbereiner.	Svanberg.	Berzelius.
Pb	207	62,54	62,513	PbO	223	67,37	67,6	67,40	67,22
N^2O^6	124	37,46	37,487	N^2O^5	108	32,63	32,4	32,60	32,78
$Pb.O^2.(NO^2)^2$	331	100,00	100,000	$Pb.O^2.(NO^2)^2$	331	100,00	100,0	100,00	100,00

E. *Bleioxyd-Ammoniak.* — 1 Th. Bleiglätte löst sich durch Digestion in 6 Th. wässrigem reinen oder kohlens. Ammoniak zu einer dunkelgelben, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit. Karsten. Die Lösung ist trübe. Wittstein (*Repert.* 63, 329). — Ueber die zahlreichen, theilweise krystallischen Verbindungen von Bleioxyd mit Ammoniak, mit Ammoniak und Salpetersäure, und mit Salpetersäure, welche Calvert erwähnt, über deren Darstellungsweise und Analyse Er aber nichts mittheilt, s. *Compt. rend.* 22, 480.

F. *Bor-Stickstoffblei?* — Cyanblei, mit Borsäure in verschlossenem Kohlentiegel geglüht, liefert eine Masse, die, nach dem Auswaschen, beim Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. Balmain.

G. *Borsaures und salpetersaures Bleioxyd.* — Die Lösungen der von Herapath dargestellten bors. Bleisalze (III, 225) in mäßig starker Salpetersäure, bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft, geben einen krystallischen Absatz, der nach nicht genügend übereinstimmenden Analysen $Pb.O^2.(BO)^2,Pb.O^2.(NO^2)^2,xH^2O$ zu halten scheint. Herapath.

H. *Salpeter-phosphorsaures Bleioxyd.* — a. Gießt man Phosphorsäure in wässriges salpeters. Bleioxyd oder dampft man die Lösung des phosphors. Bleioxyds in Salpetersäure ab, so fallen Krystallkörner nieder, welche 2 At. $^1/_3$-gesättigtes phosphors. Bleioxyd auf 1 At. salpeters. enthalten, sich in der Hitze unter Entwicklung salpetriger Dämpfe in gesättigtes phosphors. Bleioxyd verwandeln, und welche das salpeters. Bleioxyd wenig an kaltes, fast vollständig an kochendes Wasser abtreten. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 2, 161). — Aus der Lösung des phosphors. Bleioxyds in warmer Salpetersäure schießt beim Erkalten reines salpeters. Bleioxyd an. Dujardin (*J. pr. Chem.* 15, 309). Vergl. phosphors. Bleioxyd (III, 227, 228).

b. Man gießt $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron in überschüssiges salpetersaures Bleioxyd. Vergl. III, 227. Krystallischer Niederschlag, welcher sich sehr schnell absetzt; in kaltem Wasser völlig unlöslich, zersetzt sich mit kochendem Wasser in salpetersaures und in gesättigtes phosphorsaures Bleioxyd. Beim Kochen des Salzes mit wenig concentrirter Salpetersäure löst es sich fast vollständig bis auf salpetersaures Bleioxyd und scheidet sich beim Erkalten wieder ab in kleinen sechseckigen (monoklinischen) Tafeln. Beim Glühen entwickelt das Salz Wasser und rothe Dämpfe und läßt in der Hitze blaßgelbe, beim Erkalten vollkommen weiße Pseudomorphosen von basisch-orthophosphorsaurem Bleioxyd. Gerhardt (*Compt. chim.* 1849, 234; *Ann. Pharm.* 72, 83).

			Gerhardt.
2 P	62	5,26	5,42
2 N	28	2,38	2,40
4 Pb	828	70,29	70,02
4 H	4	0,34	0,36
16 O	256	21,73	
$Pb.O^2.(NO^2)^2,Pb^3.O^6.(PO)^2,2H^2O$	1178	100,00	

I. *Phosphaminsaures Bleioxyd?* — Weißer, voluminöser, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag. Schiff.

K. *Pyrophosphodiaminsaures Bleioxyd.* — Durch Doppelzersetzung. Weißes körniges Pulver. Wird durch Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen zersetzt es sich ähnlich wie das Eisensalz. Gladstone (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 149). Vergl. Gladstone u. Holmes (*das.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 151).

L. *Pyrophosphotriaminsaures Bleioxyd.* — a. *Dreiviertel-gesättigtes.* — Man erwärmt die Säure mit basisch-essigs. Bleioxyd. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *J. B.* 1866, 149).

			GLADSTONE u. HOLMES.
3 Pb	621	64,35	64,40
4 P	124	12,85	12,59
6 N	84	8,70	8,39
8 H	8	0,83	
8 O	128	13,27	
$H^2Pb^3.O^8.(P^2N^3H^3)^2$	965	100,00	

b. *Halb-gesättigtes.* — Man vertheilt die Säure in Wasser und fügt einen Ueberschuß einer concentrirten, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von essigs. Bleioxyd hinzu, worauf sogleich ein dichter, weißer, körniger Niederschlag entsteht. GLADSTONE u. HOLMES.

			GLADSTONE u. HOLMES.
2 Pb	414	54,47	53,95
4 P	124	16,32	16,05
6 N	84	11,05	
10 H	10	1,32	
8 O	128	16,84	
$H^4Pb^2.O^8.(P^2N^3H^3)^2$	760	100,00	

c. *Viertel-gesättigtes.* $H^6Pb.O^8.(P^2N^3H^3)^2$. — Man behandelt die Säure mit einer durch freie Salpetersäure entschieden sauer gemachten Lösung von salpeters. Bleioxyd. Sonst enthält das Salz a und b beigemischt. GLADSTONE u. HOLMES.

M. *Tetraphosphopentazotsaures Bleioxyd.* — Durch Behandeln der Säure mit essigs. Bleioxyd entstanden Salze mit 30,3, 34,6 und 38,0 Proc. Blei; das letzte Salz enthielt 11,86 Proc. Stickstoff (Rechn. für $Pb.O^2.P^4N^5H^7O^6$ = 39,81 Pb und 13,58 N). GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 261; *J. B.* 1868, 190).

N. *Dimetaphosphorsaures Ammonium-Bleioxyd.* — 1. Man behandelt dimetaphosphors. Bleioxyd mit überschüssigem dimetaphosphors. Ammoniak. — 2. Beim Vermischen der Lösungen von salpeters. Bleioxyd mit dimetaphosphors. Ammoniak scheidet sich sogleich ein flimmerndes Krystallpulver aus. — In Wasser schwer löslich. Wird von Säuren nur schwierig angegriffen. Erleidet bei 150° noch keinen Gewichtsverlust. Auch durch Glühen wird das Ammoniak nur schwierig ausgetrieben. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 343; *J. B.* 1849, 239).

			FLEITMANN.
PbO	223	39,89	39,73
$(NH^4)^2O$	52	9,30	9,65
2 P^2O^5	284	50,81	
$(NH^4)^2.Pb.O^4.(P^2O^4)^2$	559	100,00	

O. *Unterschwefligsaures Ammonium-Bleioxyd.* — Man löst unterschwefligs. Bleioxyd in einer mäßig starken Lösung des unterschwefligs. Ammoniaks unter Schütteln und gelindem Erwärmen, und läßt die Lösung freiwillig verdunsten. In der Siedhitze würde Schwefelblei niederfallen; auch beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich etwas Schwefelblei ab. — Wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems. Combinationen eines Prismas von 150°50′, dessen stumpfe Kanten durch das Makropinakoid abgestumpft werden, wodurch die Krystalle einen tafelartigen Habitus erhalten; dazu kommt ein Makrodoma, welches mit dem Pinakoid einen Winkel von 104°50′ bildet. — Löst sich leicht und vollständig

in kaltem Wasser; die Lösung setzt nach einigen Minuten, oder schneller beim Erwärmen unterschwefligs. Bleioxyd in Flittern ab, im Falle der Erhitzung mit Schwefelblei gemengt; sie trübt sich nicht sogleich durch schwefels. Salze. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 312).

		Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
4	NH^3	68	10,16	9,79
	PbO	223	33,33	34,45
3	S^2O^2	288	43,05	
5	H^2O	90	13,46	
$2[(NH^4)^2.O^2.S^2O],Pb.O^2.S^2O,3H^2O$		669	100,00	

P. *Schwefelsaures Ammonium-Bleioxyd.* — Schwefels. Bleioxyd löst sich reichlich in heißem wässrigen schwefels. Ammoniak, wegen Bildung eines Doppelsalzes, welches beim Erkalten niederfällt. Man fällt mäßig starke Bleizuckerlösung durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammoniak, erhitzt fast bis zum Sieden, und läßt, nachdem sich der Niederschlag völlig gelöst hat, zum Krystallisiren erkalten. Löst sich der Niederschlag nicht völlig, so ist noch schwefels. Ammoniak zuzufügen; setzen sich beim Erkalten keine Krystalle ab, so erhitzt man die Flüssigkeit wieder und fügt so lange Schwefelsäure hinzu, bis sie anfängt sich zu trüben. Das Doppelsalz scheint sich besonders leicht in einer Flüssigkeit zu bilden, welche viel essigs. Ammoniak hält. — Kleine wasserhelle Krystalle. — Das Salz läßt beim Glühen unter Sublimation von schwefligs. Ammoniak 69,8 Proc. schwefels. Bleioxyd. Die Krystalle werden in Wasser sogleich milchweiß, indem dieses das schwefels. Ammoniak auszieht und nach dem Auskochen 69,2 Proc. schwefels. Bleioxyd läßt. WÖHLER u. LITTON (*Ann. Pharm.* 43, 126).

			LITTON.
$(NH^4)^2.O^2.SO^2$	132	30,34	30,3
$Pb.O^2.SO^2$	303	69,66	69,8
$(NH^4)^2.O^2.SO^2,Pb.O^2SO^2$	435	100,00	100,1

Q. *Thiophosphaminsaures Bleioxyd.* — Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbleilösung einen weißen, in verdünnter Salpetersäure löslichen, getrocknet blaßgelben Niederschlag. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 1; *J. B.* 1865, 160).

				GLADSTONE u. HOLMES.
	Pb	207	65,09	65,02
	P	31	9,75	9,52
	N	14	4,40	4,30
2	H	2	0,62	0,68
	S	32	10,07	10,05
2	O	32	10,07	
$Pb.O^2.PNH^2S$		318	100,00	

R. *Thiophosphodiaminsaures Bleioxyd.* — Aus der neutralisirten Säure fällt Chlorbleilösung einen weißen, in verdünnter Salpetersäure löslichen, beim Erhitzen mit Wasser sich schwärzenden Niederschlag. GLADSTONE u. HOLMES.

S. *Jodblei-Ammoniak.* — 100 Th. Jodblei verschlucken 7,19 Th. (Rechn. für 2 At. = 7,37) Ammoniak. Die weiße Verbindung verliert an der Luft ihr Ammoniak vollständig. Sie bleibt unter Wasser weiß, zersetzt sich aber in sich lösendes Jodammonium und in mit wenig Jodblei gemengtes Bleioxyd. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 166). — Jodblei wird unter verdünntem Ammoniak weißlich, und verwandelt sich in einigen Tagen in einen weißen Brei, der an der Luft ohne Zersetzung getrocknet werden kann, aber beim Erhitzen in Ammoniak und Jodblei zerfällt. LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 328).

T. *Jodbleiammonium.* — Ueberschüssiges Jodammonium giebt mit salpeters. Bleioxyd einen weißen Niederschlag, durch größere Mengen von Wasser zersetzbar. P. Boullay.

U. *Chlorblei-Ammoniak.* — 100 Th. Chlorblei verschlucken höchst langsam unter geringem Aufschwellen 9,31 Th. Ammoniakgas (Rechn. für $3NH^3,2PbCl^2$ = 9,18). H. Rose (*Pogg.* 20, 157).

V. *Chlorbleiammonium.* — a. Von Becquerel auf galvanischem Wege in Nadeln erhalten? — b. Das wässrige Gemisch von Chlorblei und Salmiak wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. Thénard.

W. *Jodblei-Chlorammonium.* — a. $3NH^4Cl,PbJ^2$. — 1. Man versetzt eine kochende concentrirte Lösung von Jodkalium und Chlorammonium mit nicht überschüssigem essigs. Bleioxyd. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelbliche, prächtig seidenglänzende Nadeln ab. Völckel. — 2. Jodblei löst sich völlig in einer kochenden concentrirten Salmiaklösung. Beim Erkalten erhält man dieselben Krystalle, doch kleiner und weniger schön. — Zersetzt sich mit Wasser. Behrens (*Pogg.* 62, 252). Vergl. Chlorjodblei (III, 253). — b. $4NH^4Cl,PbJ^2,2H^2O$. — Die Mutterlauge von Chlorjodblei (Verbindung a, III, 253) giebt beim Abdampfen feine seidenglänzende ästige Nadeln, die an der Luft gelb werden und sich mit Wasser zersetzen. Poggiale (*Compt. rend.* 20, 1180).

	a.		Völckel.
3 NH^4Cl	160,5	25,86	26,22
PbJ^2	461	74,14	73,77
$3NH^4Cl,PbJ^2$	621,5	100,00	100,00

X. *Salpetersaures Bleioxyd mit Fluorblei.* — Das aus salpeters. Bleioxyd durch Fluornatrium gefällte Fluorblei hält salpeters. Bleioxyd beigemischt, welches durch Wasser schwierig zu entfernen ist. Berzelius.

Blei und Kalium.

A. *Bleikalium.* — 4 Maß Bleifeile vereinigen sich beim Schmelzpuncte des Bleis mit 1 Maß Kalium zu einer spröden, leicht schmelzbaren Legirung von feinkörnigem Bruche, die stark mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren aufbraust. Gay-Lussac u. Thénard. — Reducirt man 100 Th. Bleioxyd durch starkes Glühen mit 100 Th. Weinstein oder 60 Th. Weinsteinkohle, so erhält man ein graues sprödes Korn von faseriger Textur und alkalischem Geschmack, welches zwar nicht nach Vauquelin (*Schw.* 21, 222), aber nach Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200) langsam mit Wasser aufbraust.

B. *Bleioxydkali.* — Bleiglätte löst sich in erhitztem wässrigem Kali zu einer gelben, nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf; ähnlich wirkt kohlens. Kali. Karsten (*Scher. J.* 5, 575). — Beim Kochen von Bleiweiß mit Kalilauge erhält man eine farblose Lösung, aus der beim Erkalten kleine silberweiße Schuppen krystallisiren, die am Lichte grau anlaufen. Die übrige Flüssigkeit bildet beim Verdunsten eine bräunlichrothe, schuppige, glänzende Masse, welche sich in Wasser bis auf einige glänzende scharlachrothe Schuppen wieder auflöst. Phosphor und Zink, nicht Eisen, fällen aus der Auflösung metallisches Blei. Klaproth (*A. Gehl.* 2, 501). Zinn fällt aus wässrigem Bleioxydkali alles Blei. Fischer (*Pogg.* 9, 263). Die Lösung wird durch die alkalischen Lösungen von Chromoxyd, Chancel (*Compt. rend.* 43, 927; *J. B.* 1856, 376), Zinnoxyd, Zinnoxydul, Antimonoxyd und arseniger Säure gefällt. Streng (*Ann. Pharm.* 129, 238; *J. B.* 1864, 244).

C. *Bleihyperoxyd-Kali* oder *bleisaures Kali.* — 1. Man schmilzt im Silbertiegel Bleihyperoxyd mit überschüssigem Kalihydrat, löst in Wasser und erhält durch Verdunsten deutliche Krystalle. Auch kann man Kalihydrat mit gelbem Bleioxyd schmelzen, welches sich dann durch den Sauerstoff der Luft in Hyperoxyd verwandelt. — 2. Man kocht Bleihyperoxyd im Silbertiegel mit sehr concentrirter Kalilauge, löst die Masse in wenig Wasser und läßt die Lösung langsam verdunsten. — Durchsichtige, farblose, sehr zerfließliche Rhomboeder, welche sich unzersetzt in Kalilauge lösen, mit reinem Wasser dagegen eine braune, sich bald unter Abscheidung von Bleihyperoxyd zersetzende Lösung geben. Giebt in höherer Temperatur Wasser und Sauerstoff ab. Erzeugt mit allen in Kalilauge löslichen Oxyden unlösliche bleis. Salze. Fremy (*J. Pharm.* [3] 3, 32. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 490).

			Fremy.
K^2O	94	24,30	24,9
PbO^2	239	61,76	60,7
3 H^2O	54	13,94	
$K^2.O^2.PbO,3H^2O$	387	100,00	

D. *Unterschwefligsaures Bleioxydkali.* — Man löst unterschwefligs. Bleioxyd unter Schütteln in warmem wässrigen unterschwefligs. Kali und läßt krystallisiren. Ist die Flüssigkeit ziemlich concentrirt, so gesteht sie zu einer weißen Masse, durch Bildung höchst feiner seidenglänzender Nadeln, welche durch Pressen von der Mutterlauge, welche immer noch viel freies Kalisalz hält, befreit werden. — Das Salz läßt, bei abgehaltener Luft erhitzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefel, 77,39 Proc. eines aus Schwefelkalium, schwefels. Kali, Schwefelblei und schwefels. Bleioxyd bestehenden Rückstandes. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von unterschwefligs. Bleioxyd. Die Lösung trübt sich nicht mit schwefels. Salzen, und erst nach einiger Zeit mit Schwefelsäure unter Fällung von schwefels. Bleioxyd und Schwefel. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 310).

			Rammelsberg.
2 K^2O	188	25,58	26,29
PbO	223	30,34	28,97
3 S^2O^2	288	39,18	
2 H^2O	36	4,90	
$2(K^2.O^2.S^2O),Pb.O^2.S^2O,2H^2O$	735	100,00	

E. *Schwefelsaures Bleioxydkali.* — Fällt nieder, wenn man Bleizucker mit schwefels. Kali mischt; scheint schwefels. Bleioxyd und schwefels. Kali zu gleichen Atomen zu enthalten; je länger und mit je mehr Wasser man jedoch kocht, desto mehr wird das schwefels. Kali ausgezogen. Trommsdorff (*Taschenb.* 1825, 1).

F. *Jodbleikalium.* — a. $4KJ,3PbJ^2$. — 1. Die von b abgegossene Mutterlauge giebt nach einigen Tagen gelbe Säulen. — 2. Die von den gelben Säulen abgegossene Mutterlauge setzt bei Weingeistzusatz weiße seidenglänzende Krystalle ab. Wasser, statt Weingeist, scheidet zuerst gelbes Jodblei ab, welches aber bald zu weißem Salz a wird. — 3. Gießt man salpeters. Bleioxyd in eine weniger concentrirte Lösung des Jodkaliums, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bald in weiße seidenglänzende Nadeln verwandelt. Beim Erhitzen des Gemisches entsteht gelbes Jodblei, noch von der Gestalt der Nadeln, welches beim Erkalten wieder zu weißem Jodbleikalium wird; die Flüssigkeit, nach dem Erhitzen abgegossen, liefert beim Erkalten dieselben Nadeln. P. Boullay. — Das Salz bildet sich auch,

neben kohlens. Bleioxyd, beim Kochen von Jodblei mit conc. kohlens. Kali. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, 311). BECQUEREL erhielt es auf galvanischem Wege in weißen seidenglänzenden Nadeln. — Die Nadeln sind luftbeständig. Beim Erwärmen werden sie gelb, entwickeln etwas Wasser und schmelzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Sie setzen, mit Schwefelsäure erhitzt, zuerst Jodblei, dann schwefels. Bleioxyd ab. Wasser scheidet aus den Krystallen Jodblei ab, und löst das Jodkalium mit etwas Jodblei, welches bei viel Wasser nur eine Spur beträgt. Kalter Weingeist ist ohne Wirkung; heißer läßt Jodblei ungelöst und setzt beim Erkalten das Salz a ab, während Jodkalium gelöst bleibt. P. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 639; *Ann. Chim. Phys.* 34, 366).

			BOULLAY. 1.	2.	3.
4 KJ	664	32,43	30,5	31	30,25
3 PbJ^2	1383	67,57	69,5	69	69,75
$4KJ,3PbJ^2$	2047	100,00	100,0	100	100,00

Außerdem halten die Krystalle (3) noch 3 Proc. Krystallwasser. BOULLAY.

b. $5KJ,PbJ^2$. — Scheidet sich in seidenglänzenden gelblichen Krystallen ab, wenn man in überschüssiges concentrirtes wässriges Jodkalium salpeters. Bleioxyd gießt. BOULLAY.

			BOULLAY.
5 KJ	830	64,29	64
PbJ^2	461	35,71	36
$5KJ,PbJ^2$	1291	100,00	100

G. *Brombleikalium.* — Concentrirte Lösungen von salpeters. Bleioxyd und etwas überschüssigem Bromkalium, gemischt, filtrirt und verdunstet, liefern kleine Oktaeder, in sehr wenig Wasser unzersetzt löslich, durch mehr Wasser unter Abscheidung von Bromblei zersetzbar. LÖWIG.

			LÖWIG.
2 K	78	12,90	12,90
Pb	207	34,21	36,38
4 Br	320	52,89	50,72
$2KBr,PbBr^2$	605	100,00	100,00

H. *Ueberchlorsaures Bleioxyd mit überchlorsaurem Kali.* — In einer jahrelang aufbewahrten Lösung von basisch-überchlors. Bleioxyd fanden sich kleine glänzende rhombische Krystalle, welche umkrystallisirt, aber nicht wieder dargestellt werden konnten. Combinationen des Prismas ∞P mit den Pyramiden P, ½P, dem basischen Pinakoide 0P, dem Brachypinakoide $\infty P\breve{\infty}$ und dem Brachydoma $2P\breve{\infty}$. — P : P = 117°59′, 96°6′ (Polkante); P : 0P = 122°26′; 0P : ½P = 141°48′; $2P\breve{\infty}$: $2P\breve{\infty}$ = 55°0′; ∞P : ∞P = 104°16′. MARIGNAC (*Recherches sur les formes cryst.*, Genf 1855, 63; *J. B.* 1855, 400).

			MARIGNAC. a.	b.
14 PbO	3122	61,72	60,72	60,50
K^2O	94	1,86	1,88	1,91
16 Cl	568	11,23	12,13	11,52
56 O	896	17,72		
21 H^2O	378	7,46	6,12	7,87
$7(2PbO,Cl^2O^7,3H^2O),K^2.O^2.(ClO^3)^2$	5058	100,00		

Die Analyse b bezieht sich auf die umkrystallisirte Verbindung.

I. *Salpetrigsaures Bleioxydkali.* — Bleilösungen, mit salpetrigs. Kali und Essigsäure versetzt, färben sich ohne Fällung gelb. A. STROMEYER (*Ann. Pharm.* 96, 218;

J. B. 1855, 411). — a. Beim Verdunsten einer Mischung von salpetrigs. Kali mit salpetrigs. oder essigs. Bleioxyd scheiden sich Nadeln ab, die aus heißem Wasser in schönen orangegelben sechsseitigen monoklinischen Prismen anschießen. FISCHER (*Pogg.* 74, 115; *J. B.* 1847 u. 1848, 384). Luftbeständig. Leicht in Wasser und auch in selbst absolutem Weingeist löslich. HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 334; *J. B.* 1863, 161). — b. Die durch Vermischen von essigs. Bleioxyd mit überschüssigem salpetrigs. Kali entstehende gelbe Lösung giebt beim Verdunsten orangegelbe rhombische Prismen, in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung tritt eine sehr geringe Zersetzung ein, indem sich etwa 0,5 Proc. basisch-salpeters. Bleioxyd abscheidet. Die wässrige Lösung reagirt neutral und wird durch Ammoniak und kohlens. Kali weiß gefällt. Auch mit salpeters. Bleioxyd kann das Salz erhalten werden, in diesem Fall ist jedoch ein bedeutender Ueberschuß von salpetrigsaurem Kali zu nehmen, sonst bildet sich das Salz K, a. LANG (*Sv. Vetensk. Akad. Handl.* 1860, *J. B.* 1862, 102).

		a.		HAMPE.
	4 PbO	892	50,68	50,49
	4 N^2O^3	304	17,26	17,35
	3 K^2O	282	16,05	16,16
	3 N^2O^3	228	12,94	
	3 H^2O	54	3,07	3,20
$4[Pb.O^2.(NO)^2],6(K.O.NO),3H^2O$		1760	100,00	

		b.		LANG.
	PbO	223	45,79	45,40
	K^2O	94	19,33	18,95
	2 N^2O^3	152	31,19	30,67
	H^2O	18	3,69	3,76
$Pb.O^2.(NO)^2,2(K.O.NO),H^2O$		487	100,00	98,78

K. *Salpetrig-salpetersaures Bleioxydkali.* — a. Darstellung siehe I, b. Lange, feine, orangegelbe, strahlig-vereinigte Prismen. Bei sehr langsamem Verdunsten erhält man deutlichere, jedoch ähnlich gruppirte Krystalle. Weit schwieriger löslich wie I, b. Die Lösung, mit kohlens. Kali zersetzt, giebt beim Verdunsten Salpeter; wird sie mit überschüssigem salpetrigs. Kali versetzt, so erhält man neben Salpeter das Salz I, b. LANG. — b. Durch Einleiten eines Gemenges von Stickoxyd und Luft in eine mit Kali übersättigte Lösung von salpeters. Bleioxyd erhält man beim Verdunsten breite gelbe Prismen, welche sich leicht umkrystallisiren lassen. Gleichzeitig bildet sich Salpeter und bei Ueberschuß vom Gasgemenge auch salpeters. Bleioxyd. Die Lösung läßt sich unverändert kochen; mit Säuren giebt sie rothe Dämpfe, mit schwefels. Kobaltoxyd neben schwefels. Bleioxyd FISCHER's gelbes Kobaltsalz. Verliert bei 100° sein Wasser, bei wenig höherer Temp. tritt Zersetzung ein. HAYES (*Sill. am. J.* [2] 31, 226; *J. B.* 1861, 279).

		a.		LANG.
	3 PbO	669	43,86	43,65
	3 K^2O	282	18,52	18,56
	4 N^2O^3	304	19,92	20,18
	2 N^2O^5	216	14,16	
	3 H^2O	54	3,54	3,50
$3PbO,3K^2O,4N^2O^3,2N^2O^5,3H^2O$		1525	100,00	

	b.		Hayes.
PbO	223	42,98	42,93
K^2O	94	18,10	17,99
4 N	56	10,78	10,49
8 O	128	24,67	
H^2O	18	3,47	3,55
$Pb.O^2.(NO)^2,2(K.O.NO^2),H^2O$	519	100,00	

Bei weniger salpetrigs. Kali bilden sich dünne Blätter eines anderen, schwächer gelben und weit schwieriger löslichen Salzes. Lang.

Blei und Natrium.

A. *Bleinatrium.* — 4 Maß Bleifeile bilden bei ihrem Schmelzpuncte unter Wärme-, nicht unter Lichtentwicklung mit 1 Maß Natrium eine bleigraue, wenig dehnbare, feinkörnige Legirung, welche bei derselben Temperatur wie das Blei schmilzt, sich an der Luft oxydirt, und in Wasser schwaches, in wässrigen Säuren stärkeres Aufbrausen hervorbringt. — 3 Maß Bleifeile bilden mit 1 Maß Natrium eine spröde, leichter oxydirbare Legirung. Gay-Lussac u. Thénard. Auch kann man Blei mit verkohlter Seife glühen. Serullas.

B. *Bleioxydnatron.* — Die Bleiglätte löst sich in kochendem wässrigen reinen und kohlens. Natron zu einer gelben Flüssigkeit. Karsten.

C. *Bleihyperoxyd-Natron.* — Wie Bleihyperoxyd-Kali. Wenig in Wasser löslich. Wird durch Behandlung mit Wasser gelb und dann bald braun. Fremy.

D. *Kohlensaures Bleioxydnatron.* — Fällt man salpeters. Bleioxyd durch überschüssiges kohlens. Natron und kocht den Niederschlag damit, so entwickelt er, nach dem Waschen und Trocknen bei 160°, beim Glühen 15,18 Proc. Kohlensäure, ist also $Na^2.O^2.CO,4(Pb.O^2.CO)$ (Rechn. 14,99 Proc.). Berzelius (*Pogg.* 47, 199).

E. *Pyrophosphorsaures Bleioxydnatron.* $PbNa^2.O^4.P^2O^3$. — Durch Kochen von pyrophosphors. Bleioxyd mit überschüssigem pyrophosphors. Natron. — Körnig, in heißem Wasser unlöslich. Gerhardt (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 506; *J. B.* 1847 u. 1848, 350).

F. *Schwefelbleinatrium.* — 20 Th. schwefels. Bleioxyd, mit 10 Th. trocknem schwefels. Natron im Kohlentiegel weißgeglüht, geben, außer 3,5 Th. metallischem Blei, 19 Th. Schwefelmetall, welches 20 bis 25 Proc. Schwefelnatrium hält. Das Schwefelbleinatrium ist glänzend, bleigrau, spröde, von dichtem Bruche. Wasser löst daraus das Schwefelnatrium auf, und läßt eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit mehr als 1 At. Blei. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 245).

G. *Unterschwefligsaures Bleioxydnatron.* — Man fügt zu wässrigem unterschwefligs. Natron so lange Bleizucker, als sich das niederfallende unterschwefligs. Bleioxyd beim Schütteln wieder löst, fällt aus dem Filtrat das Doppelsalz durch Weingeist und wäscht es damit aus. Auch kann man Chlorblei in unterschwefligs. Natron lösen. — Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallisch. Er löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in wässrigem essigs. Natron. Lenz (*Ann. Pharm.* 40, 98). Gleicht ganz dem Kalisalze. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 311). Beim Kochen der Lösung wird alles Blei als Schwefelblei gefällt. Slater (*Chem. Gaz.* 1855, 369; *J. B.* 1855, 307). Vohl (*Ann. Pharm.* 96, 237; *J. B.* 1865, 305). In einer Mischung von schwefels. und unterschwefligs. Natron bringt salpeters. Bleioxyd keine Fällung hervor; beim Kochen scheidet sich Schwefelblei aus. Field (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180).

			Lenz.
2 Na^2O	124	19,53	19,09
PbO	223	35,12	35,84
3 S^2O^2	288	45,35	46,11
$2(Na^2.O^2.S^2O),Pb.O^2.S^2O$	635	100,00	101,04

H. *Schwefelsaures Bleioxydnatron.* — Gleiche Atome schwefels. Bleioxyd und schwefels. Natron schmelzen beim Rothglühen so dünn wie Wasser, und geben beim Erkalten eine undurchsichtige Masse, von unebenem, nicht krystallischem Bruche. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 38, 256).

I. *Jodbleinatrium.* — Von Becquerel auf galvanischem Wege in seidenglänzenden Nadeln erhalten. — NaJ,PbJ². Man versetzt die heiße Lösung von Jodblei mit etwas überschüssigem Jodnatrium und läßt die Flüssigkeit an einem heißen Orte stehen. Gelbliche, glänzende Blätter. Poggiale (*Compt. rend.* 20, 1180).

K. *Brombleinatrium.* — Wie das Brombleikalium darstellbar; in Säulen anschießend; durch Wasser zersetzbar. Löwig.

L. *Chlorbleinatrium.* — Von Becquerel auf galvanischem Wege in Tetraedern erhalten.

M. *Chlornatrium-Bleihyperchlorid?* — Darstellung s. Chlorblei (III, 246). Die gelbe Lösung giebt mit Alkalien Bleihyperoxyd, mit kohlens. Kalk ebenso unter Kohlensäureentwicklung, mit kohlens. Kali, häufig ohne Kohlensäureentwicklung, einen hellbraunen, bei dem Waschen und an der Luft zu Bleihyperoxyd werdenden Niederschlag, so auch mit phosphors. Natron. Diese Niederschläge betrachten Sobrero u. Selmi als kohlens. und phosphors. Bleihyperoxyd. Mit Manganchlorür giebt die gelbe Lösung Manganhyperoxyd und Chlorblei; sie löst Kupfer, Eisen, Zink, Goldblättchen, feinzertheiltes Platin rasch, oxydirt heftig organische Substanzen, beides unter Abscheidung von Chlorblei, und hält annähernd auf 9 At. NaCl 1 At. PbCl⁴. Sobrero u. Selmi (*Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 161; *J. B.* 1850, 322).

Blei und Barium.

A. *Bleioxydbaryt.* — Kochendes Barytwasser bildet mit Bleioxyd eine dunkelgelbe Auflösung, welche beim Abdampfen ihre beiden Bestandtheile abgesondert [als kohlens. Salze?] fallen läßt. Karsten.

B. *Schwefelbleibarium.* — 15 Th. Schwefelblei mit 15 Th. schwefels. Baryt im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern unter Verdampfung von Schwefelblei und Reduction von etwas Blei 17 Th. Schwefelbleibarium. Dieses ist schmutziggelb, nicht metallglänzend, von blättrigem glänzenden Bruche. Wasser zieht daraus das Schwefelbarium und läßt 10 Proc. Schwefelblei. Berthier. — Beim Weißglühen gleicher Atome Schwefelblei und Schwefelbarium im Kohlentiegel verflüchtigt sich das meiste Schwefelblei, es bleibt ein gut geschmolzenes, blasiges, braunrothes, fettglänzendes Gemisch von rothem Pulver. Fournet.

C. *Unterschwefligsaurer Bleioxydbaryt.* — Unterschwefligs. Bleioxydkali schlägt aus essigs. Baryt nach einigen Minuten das krystallische Barytdoppelsalz nieder. Doch ist der Niederschlag mit freiem unterschwefligs. Baryt gemengt, weil die Lösung des Kalidoppelsalzes freies unterschwefligs. Kali hält. Bei der Digestion des unterschwefligs. Baryts mit unterschwefligs. Bleioxyd und Wasser erfolgt keine Lösung. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 313).

D. *Chlorbleibarium.* — Auf galvanischem Wege erhält man es in seidenglänzenden Krystallen. Becquerel.

Blei und Strontium.

A. *Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Strontian.* — Das unterschwefligs. Bleioxyd löst sich reichlich in wässrigem unterschwefligs. Strontian; die Lösung giebt keine Krystalle und setzt bei Weingeistzusatz einen Syrup ab. Rammelsberg.

B. *Unterschwefelsaurer Bleioxyd-Strontian.* (Pb,Sr).O².S²O⁴,4H²O. — Hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Die Rhomboeder —2R, R, —½R, von denen jedes folgende die Polkanten des vorhergehenden abstumpft, bestimmen den Habitus der Combination. Außerdem erscheinen —⅔R, die horizontale Combinationskante zwischen —½R und —2R abstumpfend, das basische Pinakoid 0P und die beiden Prismen ∞R und ∞P2. — R = 82°50′ (Polkante); —½R = 110°56′; —2R = 67°22′. R : 0R = *120°0′; R : ∞P2 = 138°35′; —½R : 0R = 139°7′;

$-\frac{1}{2}R : \infty P2 = 130^\circ 54'$; $R : -\frac{1}{2}R = 131^\circ 25'$; $-\frac{2}{3}R : 0R = 130^\circ 54'$; $-\frac{2}{3}R : \infty P2 = 139^\circ 6'$; $-2R : 0R = 106^\circ 6'$; $-2R : \infty P2 = 163^\circ 54'$; $-2R : R = 123^\circ 41'$. SENARMONT (*Rammelsberg, Die neuesten Forschungen in d. krystallogr. Chemie*, Leipzig 1857, 22).

Blei und Calcium.

A. *Bleicalcium.* — Eine krystallische Legirung von 81,10 Proc. Blei, 17,10 Calcium, 0,32 Natrium, 0,52 Silicium und Zinn, 0,38 Magnesium erhielt CARON (*Compt. rend.* 48, 440; *J. B.* 1859, 130) durch Zusatz von Bleinatrium zu überschüssigem, in einem Thontiegel bei starker Rothglühhitze schmelzendem Chlorcalcium. Die Legirung wird bei starkem Erhitzen im Kohlentiegel nicht zersetzt, von Wasser mit Lebhaftigkeit angegriffen.

B. *Bleioxydkalk.* — Erhitztes Kalkwasser löst die Bleiglätte mit gelber Farbe auf; beim Verdunsten desselben krystallisirt der Bleioxydkalk in kleinen Spießen, welche ätzend schmecken, wenig in Wasser auflöslich sind, und deren Auflösung Wolle, Nägel und Horn schwärzt. KARSTEN (*Scher. J.* 5, 575), BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 52).

C. *Kohlensaurer Bleioxydkalk.* — *Plumbocalcit.* Hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch, isomorph mit Kalkspath. $R = 104^\circ 53\frac{1}{2}'$ BREITHAUPT, $105^\circ 5'$ DUFRÉNOY, 105° KENNGOTT. Spec. Gew. 2,824 JOHNSTON, 2,772 KENNGOTT, 2,746 bis 2,748. DESCLOIZEAUX. Härte = 3. Hält 92,2 $Ca.O^2.CO$, 7,8 $Pb.O^2.CO$ und eine Spur Eisenoxyd. JOHNSTON (*N. Edinb. J. of Sc.* 6, 79; *Pogg.* 25, 312). Hält 92,43 $Ca.O^2.CO$, 7,74 $Pb.O^2.CO$. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 12, 701; *J. B.* 1854, 865).

D. *Unterschwefligsaurer Bleioxydkalk.* — Aus der Lösung des unterschwefligs. Bleioxyds in wässrigem unterschwefligs. Kalk, welche durch schwefels. Salze nicht getrübt wird, fällt Weingeist das Doppelsalz in weißen Krystallkörnern, durch Wasser theilweise zersetzbar. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
2 CaO	112	16,12	17,00
PbO	223	32,07	30,29
3 S^2O^2	288	41,44	
4 H^2O	72	10,37	
$2(Ca.O^2.S^2O),Pb.O^2.S^2O,4H^2O$	695	100,00	

E. *Chlorcalcium-Bleihyperchlorid.* — Man sättigt eine concentrirte und mit Chlorblei vermischte Chlorcalciumlösung mit Chlor und gießt die tiefgelbe, in verschlossenen Gefäßen ziemlich haltbare Flüssigkeit ab. Sie hält auf 16 At. $CaCl^2$ 1 At. $PbCl^4$ (gef. 3,01 Proc. Pb, 20,00 Cl, 10,07 Ca; Rechn. 3,23; 19,99; 10,01). Sie fällt aus Manganchlorür Manganhyperoxyd, aus essigs. Bleioxyd einen weißen Niederschlag, der beim Erhitzen in Hyperoxyd übergeht, aus salpeters. Bleioxyd einen weißen, in der Hitze nicht sich verändernden Niederschlag. Sie fällt Wismuthsalze nicht, löst Blattgold leicht, bleicht organische Farbstoffe und bräunt die Kohlenhydrate mehr oder weniger leicht. Mit viel Wasser scheidet sie Bleihyperoxyd ab, so auch mit kohlens. Alkalien. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 323; *J. B.* 1866, 232).

F. *Phosphorsaurer Bleioxydkalk mit Chlorblei.* — *Nussierit.* — Mit dem Pyromorphit (III, 252) eine Formation bildend. Sehr stumpfe Rhomboeder; spec. Gew. 5,0415; gelb, grünlich oder graulich, schwach fettglänzend. Gesteht nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr zu einem weißlichen, eckigen Schmelz; giebt mit Borax ein gelbliches Glas; löst sich leicht und ohne Aufbrausen in Salpetersäure. Hält 7,65 Proc. $PbCl^2$, 12,30 CaO, 46,50 PbO, 2,44 FeO, 19,80 P^2O^5, 4,06 As^2O^5, 7,20 Quarz (Verlust 0,05). G. BARRUEL (*Ann. Chim. Phys.* 62, 217; *J. pr. Chem.* 10, 10).

G. *Schwefelsaures Bleioxyd mit Flußspath.* — a. 1 At. Flußspath mit 1 At. schwefels. Bleioxyd schmilzt sehr leicht zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine dichte, schwammige Masse von unebenem, nicht krystallischem Bruch liefert. — b. 1 At. Flußspath mit 2 At. schwefels. Bleioxyd. Schmilzt eben so leicht und dünn, giebt eine dichte, gelbweiße, steinige Masse. — c. 1 At. Fluß-

spath mit 4 At. schwefels. Bleioxyd. Schmilzt weniger vollständig zu einer gelblichen, blasigen, bröcklichen, körnigen, aber nicht krystallischen Masse. — d. 1 At. Flußspath, 1 At. schwefels. Bleioxyd und 1 At. Kalk. Hierbei entsteht schwefels. Kalk und freies Bleioxyd; schmilzt leicht und sehr dünn; blaßgraue, krystallisch blättrige Masse. — e. 4 Th. Flußspath, 5 Schwerspath, 6 geglühter Gyps und 5 Th. schwefels. Bleioxyd. Bei anfangender Weißglühhitze vollständiger, dünner Fluß. Dichter weißer Schmelz von unebenem Bruche. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 298).

Blei und Magnesium.

Magnesium fällt aus gelösten Bleisalzen Blei, Roussin (*J. Pharm.* [4] 3, 413; *J. B.* 1866, 170), aus neutraler Chlorbleilösung unter lebhafter Gasentwicklung metallisches Blei und Oxychlorid. Commaille (*Compt. rend.* 63, 556; *J. B.* 1866, 172). — Die Legirungen von Blei und Magnesium sind krystallisch und sehr spröde. Parkinson (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. pr. Chem.* 101, 375).

Blei und Cerium.

Aus salpeters. Ceroxydoxydul und salpeters. Bleioxyd konnte kein Doppelsalz dargestellt werden, weil das salpeters. Bleioxyd aus der concentrirten Lösung durch die im salpeters. Cersalze vorhandene freie Säure nach kurzer Zeit niedergeschlagen wurde. Holzmann (*J. pr. Chem.* 75, 321; *Chem. Centr.* 1859, 262).

Blei und Aluminium.

Aluminium läßt sich nicht mit Blei zusammenschmelzen. Deville. Hirzel (*Programm d. Handelslehranstalt zu Leipzig*, 1858; *J. B.* 1858, 138). — Es zersetzt Bleioxyd beim Erhitzen unter Explosion. Tissier (*Compt. rend.* 43, 1187).

Phosphorsaures Bleioxyd mit Thonerdehydrat. — a. *Bleigummi.* — Amorph. Härte 4 bis 5. Spec. Gew. 6,421, Breithaupt, 4,88 (Nuissière). Dufrénoy. Von muschligem Bruch; gelbbraun, durchscheinend. Zerknistert stark beim Erhitzen, entwickelt Wasser, wird weiß, schwillt an; und schmilzt bei starkem Blasen; färbt sich beim Glühen mit salpeters. Kobalt blau; löst sich in Salpetersäure. Berzelius (*Schw.* 27, 65; *Jahresber.* 21, 214). Dufrénoy (*Ann. Chim. Phys.* 59, 440; *J. pr. Chem.* 7, 163). Damour (*Ann. Min.* [3] 17, 191; *J. pr. Chem.* 21, 126).

b. *Hitchcockit.* — Zeigt unter starker Vergrößerung krystallische Struktur. Härte 4,5. Spec. Gew. 4,014. Genth (*Sill. am. J.* [2] 23, 424; 24, 133; *J. B.* 1857, 687 f.). Shepard (*Treat. on Min.*, 3. Edit., 401). Dana (*Sill. am. J.* [2] 24, 125; *J. B.* 1857, 688).

	Bleigummi.		Damour. Huelgoet.	Berzelius. Huelgoet.	Dufrénoy. Nuissière.
3 PbO	669	38,19	35,10	40,14	43,42
P^2O^5	142	8,11	8,06		1,89
6 Al^2O^3	616,8	35,21	34,32	37,00	34,23
18 H^2O	324	18,49	18,70	18,80	16,14
CaO			0,80 }		
Fe^2O^3			0,20 }	1,80	
MnO			}		
$PbCl^2$			2,27	SiO^2 0,60	2,11
SO^3			0,30	0,20	
$Pb^3.O^6.(PO)^2,6(Al^2.O^6.H^6)$	1751,8	100,00	99,75	98,54	97,79

	Hitchcockit.		Genth.
3 PbO	669	30,44	29,04
3 P^2O^5	426	19,38	18,74
6 Al^2O^3	616,8	28,07	25,12
27 H^2O	486	22,11	21,25
CaO			1,47
Fe^2O^3			0,79
CO^2			1,98
Cl			0,04
Unlöslich			1,30
$Pb^3.O^6.(PO)^2,2(Al^2.O^6.[PO]^2),4(Al^2.O^6.H^6),15H^2O$	2197,8	100,00	99,73

Blei und Silicium.

A. *Siliciumblei.* — Beide Metalle schmelzen vor dem Löthrohr zu einer geschmeidigen Legirung zusammen, welche beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde läßt. Berzelius (*Pogg.* 1, 220). Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *J. B.* 1864, 208) konnte weder durch Rothglühen von feingekörntem Blei mit Silicium unter einer Kryolithdecke, noch durch Schmelzen von Blei mit Silicium in Wasserstoff eine Legirung erhalten. In letzterem Falle schwamm das Silicium selbst nach langem Schmelzen unverbunden auf dem Blei.

B. *Kieselsaures Bleioxyd.* — a. Die Kieselerde schmilzt mit Bleioxyd zu einem gelben Glase zusammen. — Eine Mischung von reiner Mennige und geschlämmtem reinen Quarzsand, in mehreren hessischen Tiegeln verschmolzen, gab verschiedenfarbige Gläser, ein wachsgelbes von 4,7304 spec. Gew. bei 18°, ein carneolfarbenes von 4,6841 spec. Gew. und ein schwarzes von 4,6709 spec. Gew. Alle drei hielten 0,65 Proc. Bleioxyd und 0,35 Kieselsäure. Elsner (*Pogg.* 115, 508; *J. B.* 1862, 175). — Glas aus gleichen Theilen Bleioxyd und Kieselerde läuft in der Stadtluft nicht an; auch nicht, wenn zu 8 Th. des Glases noch 3 Th. Bleioxyd gefügt sind; aber wohl, wenn 8 Th. desselben mit 1 Th. Kali zusammengeschmolzen werden. Faraday (*Pogg.* 18, 568). — Bleioxyd zerfrißt beim Schmelzen die irdenen Tiegel. — b. Fluorsiliciumblei giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von kiesels. Bleioxyd.

C. *Borkieselsaures Bleioxyd.* — 112 Th. Bleioxyd geben mit 16 Th. Kieselerde und 24 Th. Borsäure ein blaßgelbes Glas von 6,44 spec. Gew., welches schwieriger als bors. Bleioxyd (III, 225) schmilzt, aber leichter als Flintglas, und welches im Schwefelwasserstoff stark anläuft. Faraday.

D. *Fluorsiliciumblei.* — Die Lösung des Bleioxyds in Kieselflußsäure trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein, von Geschmack der übrigen Bleisalze, sich wieder völlig in Wasser lösend. Berzelius. Sie wird leicht übersättigt und verhält sich dann wie angegeben; ist die richtige Concentration getroffen, so krystallisirt das Salz in zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalt. Bisweilen scheint sich noch eine dritte Form zu bilden, aber beim Herausnehmen dieser Krystalle aus der Mutterlauge erstarrt dieselbe. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 251; *J. B.* 1859, 107). — a. $PbF^2,SiF^4,2H^2O$. — Die nicht gut ausgebildeten Krystalle werden leicht feucht und verlieren nur gleichzeitig mit dem Fluorsilicium ihr Wasser. Noch unter 300° bleiben 64 Proc. Fluorblei (Rechn. 63,64). Monoklinisch, kurzsäulenförmig. ∞P, 0P und bisweilen ∞P∞ und P∞. — ∞P = *71°48′ (an den Enden der Klinodiagonale); 0P : ∞P = *98°0′; 0P : P∞ = *52°5′; 0P : ∞P∞ = 103°44′; ∞P : ∞P = 111°20′. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 251; *J. B.* 1859, 107). — b. $PbF^2,SiF^4,4H^2O$. — Ziemlich große Krystalle, durch Verdunsten an der Luft zu erhalten. Sie schmelzen unter 100° und verlieren gleichzeitig Wasser und Fluorsilicium. Weit unter der Rothgluth lassen sie 58,2 Proc. Fluorblei (Rechn. 58,20).

Monoklinisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. — ∞P∞, ∞P2, ∞P bilden eine Zone; 0P, ∞P∞, 2P∞ eine andere; zwischen 0P und ∞P liegen die Oktaederflächen P und —P; zwischen ∞P2 und 0P die Oktaederflächen —2P2. — ∞P∞ : ∞P2 = *141°45′; ∞P∞ : ∞P = 122°13′; ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 64°46′; 0P : ∞P∞ = *91°30′; 0P : 2P∞ = 51°54′; 0P : —P = *131°24′; 0P : ∞P = 90°48′; 0P : —P = 130°29′; 0P : —2P2 = 121°37′; —P : —P (Polkante) = 101°23′; P : P (Polkante) = 100°2′; —2P2 : —2P2 (Polkante) = 116°22′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 15′ ab. Spaltbar parallel 0P und weniger vollkommen nach dem Klinopinakoide. Marignac.

	a.		Marignac.		b.		Marignac.
Pb	207	53,77	53,33	Pb	207	49,71	48,67
Si	28	7,27	6,30	Si	28	6,65	5,64
6 F	114	29,61	28,86	6 F	114	27,08	28,38
2 H^2O	36	9,35		4 H^2O	72	17,10	
$PbF^2,SiF^4,2H^2O$	385	100,00		$PbF^2,SiF^4,4H^2O$	421	100,00	

E. *Kieselsaures Bleioxyd-Alkali.* — a. *Bleihaltendes Glas.* — Das Bleioxyd bildet mit Kieselerde und Kali oder Natron eine Glasmasse, welche sich durch größeres spec. Gewicht, stärkeres Brechungsvermögen für das Licht, und größere Weichheit und Schmelzbarkeit auszeichnet, und um so größere Neigung hat, in unreiner Luft mit Schwefelblei anzulaufen, je reicher an Bleioxyd und je feiner gepulvert sie ist. Bei größerem Gehalt an Bleioxyd ist sie gelb und bei Gegenwart von metallischem Blei (oder Suboxyd) grün. *Flintglas, Mainzer Fluß, Glasur.* — Läßt sich auch durch Zusammenschmelzen von Wasserglas mit Mennige erhalten. Merz (*Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1860, 4; *J. B.* 1860, 697).

b. *Kalireiches.* — Die wässrige Lösung des Wasserglases nimmt beim Schütteln mit Bleioxyd langsam in der Kälte, schneller in der Wärme etwas davon auf und verwandelt sich in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen Masse austrocknet. Fuchs (*Kastn. Arch.* 5, 401).

F. *Kieselsaures Zirkonerde-Bleioxyd.* — a. $2PbO,ZrO^2,SiO^2$. — 1 At. Zirkon schmilzt mit 2 At. Bleioxyd zu einer gelben, durchscheinenden, fettglänzenden, dichten, dem Gummigutt ähnlichen Masse zusammen. — b. PbO,ZrO^2,SiO^2. — 1 At. Zirkon erweicht sich mit 1 At. Bleioxyd nur zu einem steifen Teige, welcher zu einer gleichartigen, wachsgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. — Beide Gemische sind durch Säuren leicht angreifbar. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 59, 193).

Blei und Titan.

Fluortitanblei. — Kleine farblose Krystalle von saurem, dann süßem und schrumpfendem Geschmack, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. Berzelius (*Pogg.* 4, 5). — *Fluortantalblei.* — Schwer in Wasser löslich. Berzelius.

Blei und Wolfram.

A. *Wolframblei.* — Durch heftiges Glühen der Wolframsäure mit Blei im Kohlentiegel. — Dunkelbraun, wenig glänzend, schwammig, sehr dehnbar. De Luyart. Blei und Wolfram legiren sich nur bei gleichzeitiger Reduction beider Metalle zu einer sehr schwer schmelzbaren Masse. Bernoulli (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153).

B. *Wolframsaures Bleioxyd.* — a. *Neutrales.* — Findet sich als *Wolframbleierz.* — 1. Durch Fällen eines Bleisalzes mit neutralem wolframs. Kali erhält man ein wasserfreies weißes Pulver, welches beim Erhitzen erst grau, dann gelblich wird, beim Rothglühen schmilzt und beim Erkalten krystal-

lisch gesteht. Nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, aber in Kalilauge löslich. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 342). Geht durch Schmelzen mit wolframs. Natron in ein sandig krystallisches Pulver über. ZETTNOW (*Pogg.* 130, 240; *J. B.* 1867, 219). — 2. Man schmelzt 10 Th. neutrales wolframs. Natron mit 47 Th. Chlorblei im verschlossenen Tiegel. Die nach dem Erkalten dunkelgrüne Masse enthält zahlreiche, mit durchsichtigen, farblosen, sehr glänzenden Quadratoktaedern von 8,235 spec. Gew. ausgekleidete Höhlungen. P = 99°46′ (Polkante). MANROSS (*Ann. Pharm.* 82, 357; *J. B.* 1852, 11). — Das Wolframbleierz ist tetragonal, von pyramidalem Habitus. P = 99°44′ (Polkante), 131°25′ (Mittelkante); außerdem 2P = 92°46′ (Polkante), 154°36′ (Mittelkante), P∞ = 106°50′ (Polkante), 114°54′ (Mittelkante); 0P und selten ½P. KOBELL (*Schw.* 64, 410). LEVY (*Ann. Phil.* 28, 364; *Pogg.* 8, 513). KERNDT. Isomorph mit wolframsaurem Kalk, KOBELL, und mit molybdänsaurem Bleioxyd. LEVY. — Specifisches Gewicht 7,87 bis 8,13. Härte = 2,75 bis 3. Farblos oder bräunlichweiß; durchsichtig oder durchscheinend; fettglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr, unter Beschlag der Kohle mit Bleioxyd, und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkeln krystallischen Kugel; giebt mit Borax in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein gelbliches, nach dem Erkalten graues, undurchsichtiges Glas; bei längerem Schmelzen mit Borax, unter Verflüchtigung des Bleis, ein klares dunkelrothes; giebt mit Phosphorsalz in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein blaues Glas. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung gelber Wolframsäure.

			ANTHON. 1.	MANROSS. 2.	LAMPADIUS. Zinnwald.	KERNDT. Zinnwald.
PbO	223	49,01	48,4	46,65	48,25	45,99
WO^3	232	50,99	51,6	53,35	51,75	51,74
CaO						1,38
FeO,MnO						0,47
$Pb.O^2.WO^2$	455	100,00	100,0	100,00	100,00	99,58

LAMPADIUS (*Schw.* 31, 254). KERNDT (*Phil. Mag.* [3] 31, 253; *J. B.* 1847 u. 1848, 1212).

b. *Saures.* — Man fällt salpeters. Bleioxyd durch zweifach-wolframs. Ammoniak. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS. Wahrscheinlich einerlei mit dem von LOTZ (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 343) durch Doppelzersetzung aus dem Salz $3(NH^4)^2O,7WO^3,6H^2O$ erhaltenen, flockigen, später pulvrigen Niederschlage. Dieser ist unlöslich in Wasser, auch auf Zusatz von sehr wenig Salpetersäure, unlöslich in wolframs. Ammoniak und salpeters. Bleioxyd, löslich in Natron und in kochender Phosphorsäure.

			BERZELIUS.	LOTZ.
3 PbO	669	29,18	28,58	29,94
7 WO^3	1624	70,82	71,42	
$3PbO,7WO^3$	2293	100,00	100,00	

C. *Dreifach-Schwefelwolframblei.* $Pb.S^2.WS^2$. — Mit Dreifach-Schwefelwolframkalium und einem Bleisalze. Dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Sammeln fast schwarz. — Fällt man ein Bleisalz durch die Verbindung des Dreifach-Schwefelwolframkaliums mit wolframsaurem Kali, so ist der Niederschlag schmutzig-braungelb. BERZELIUS.

D. *Metawolframsaures Bleioxyd.* $PbO,4WO^3,5H^2O$. — Essigs. Bleioxyd bringt in der freien Metawolframsäure sowie in den Lösungen ihrer Salze einen unlöslichen Niederschlag hervor. Weiß, flockig, in heißer Salpetersäure löslich. Das lufttrockne Salz verliert beim Glühen 7,85 Proc. Wasser (Rechn. 7,26). SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 318; *J. B.* 1861, 222).

Blei und Molybdän.

A. *Molybdänblei.* — Blei mit wenig Molybdän ist weißer, als reines Blei, hart und etwas geschmeidig; mit mehr Molybdän bildet es eine schwarze, spröde Masse. Hjelm.

B. *Molybdänsaures Bleioxyd.* — Natürlich als *Bleigelb.* Auch als Hüttenproduct. Hausmann (*Göttinger Nachr.* 1851, Nr. 16, 217; *J. B.* 1851, 752). — 1. Durch Fällen des salpeters. Bleioxyds mit neutralem molybdäns. Ammoniak, Berzelius, oder mit dreifach-molybdäns. Natron. Svanberg u. Struve (*Sv. Vetensk. Akad. Handl.* 1848; *J. pr. Chem.* 44, 257; *J. B.* 1847 u. 1848, 411). Weißes, erst in hoher Temperatur schmelzbares Pulver. Scheint das einzige molybdäns. Bleisalz zu sein. Svanberg u. Struve. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 4 Th. neutralem molybdäns. Natron mit 24 Th. Chlorblei im verschlossenen Tiegel. Hellgelbe, fast durchsichtige Oktaeder von oft 2 Mm. im Durchmesser, häufig durch Vergrößerung zweier paralleler Flächen als sechsseitige Tafeln erscheinend. P = 99°43′. Spec. Gew. 6,811. Manross (*Ann. Pharm.* 82, 358; *J. B.* 1852, 11). Das Bleigelb ist tetragonal, von pyramidalem oder durch Vorwalten von 0P tafelartigem Habitus. P = 99°40′ (Polkante), 131°35′ (Mittelkante); außerdem $^1/_{16}$P, $^2/_9$P, $^1/_3$P, $^3/_2$P, $^1/_3$P∞, $^1/_2$P∞ (= 76°23′, Mittelkante), $^2/_3$P∞ (= 92°43′, Mittelkante), P∞ (= 106°44′, Polkante), ∞P, ∞P∞, ∞P3, ∞P$^3/_2$, ∞P$^6/_5$. Oft an den Enden der Hauptaxe verschieden ausgebildet; bisweilen hemiedrisch, nach dem Gesetze der trapezoedrischen Hemiedrie. Zepharowich (*Wien. Akad. Ber.* 54, 278); Smith; Damour u. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 445; *J. B.* 1857, 684); Dauber (*Pogg.* 107, 267; *J. B.* 1859, 804). Spec. Gew. des natürlichen 6,03 bis 7,01. Härte = 2,75 bis 3. Gelb, durchscheinend, fettglänzend. Verknistert heftig beim Erhitzen unter, beim Erkalten verschwindender, dunklerer Färbung; schmilzt zu einer gelben Masse; zieht sich, vor dem Löthrohr auf der Kohle geschmolzen, in dieselbe, Bleikörner lassend, während die Kohle Molybdän und Molybdänblei hält; löst sich in kohlens. Natron und zieht damit in die Kohle, unter Zurücklassung von Bleikörnern. Löst sich leicht in Borax; das in der äußern Flamme erhaltene Gas ist wenig gefärbt; das in der innern erhaltene klare wird beim Abkühlen plötzlich dunkel und undurchsichtig; löst sich leicht in Phosphorsalz zu einem Glase, welches bei wenig Gelbbleierz grün, bei mehr schwarz und undurchsichtig ist. Berzelius. Löst sich in erwärmter Salpetersäure unter Ausscheidung gelbweißer salpeters. Molybdänsäure; wird durch Schwefelsäure zersetzt; löst sich in concentrirter Salzsäure mit grünlicher Färbung unter Bildung von Chlorblei; löst sich in Kalilauge.

			Berzelius. (1)	Svanberg u. Struve. (1)	Manross. (2)	Hatchett. Bleiberg.	Göbel.	Smith. Phenixville.
PbO	223	60,76	60,81	62,15	60,59	58	59,0	60,30
MoO^3	144	39,24	39,19	35,45		38	40,5	37,47
					Fe^2O^3	3	V^2O^5	1,28
$Pb.O^2.MoO^2$	367	100,00	100,00	97,60		99	99,5	99,05

Göbel (*Schw.* 37, 71). Smith (*Sill. am. J.* [2] 20, 245; *J. B.* 1855, 963). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 608. S. auch Johnston (*Phil. Mag. J.* 12, 387) und G. Rose (*Pogg.* 46, 639).

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänblei.* — Schwarzer Niederschlag; auch nach dem Trocknen schwarz und von bleigrauem Strich.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänblei.* — Dunkelrothes Pulver. Berzelius.

Blei und Vanadin.

A. *Orthovanadinsaures Bleioxyd.* — Durch Bleizuckerlösung aus orthovanadins. Natron ($Na^3.O^3.VO,16H^2O$). Fast weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* 8, 109).

			Roscoe.
3 PbO	669	78,56	
V^2O^5	182,6	21,44	20,91
$Pb^3.O^6.(VO)^2$	851,6	100,00	

B. *Pyrovanadinsaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — Man fällt eine Lösung von pyrovanadins. Natron ($Na^4.O^4.V^2O^3,18H^2O$) durch Bleizucker, wobei die Lösung sauer wird. Hellgelber, in kochendem Wasser ganz unlöslicher und nicht dadurch zersetzbarer Niederschlag. Auch in Essigsäure unlöslich. Wird durch Salpetersäure zersetzt, unter Abscheidung von Vanadinsäure, die sich beim Erwärmen löst. Roscoe.

			Roscoe.
5 Pb	1035	69,92	70,29
4 V	205,2	13,86	13,27
15 O	240	16,22	
$2(Pb^2.O^4.V^2O^3),PbO$	1480,2	100,00	

b. *Neutrales.* — Natürlich als *Descloizit.* — Rhombisch, von primatischem Habitus. Ein Prisma $\infty P\bar{3}/_2$ von 122°6′ erleidet an seinen Enden eine auf die spitzen Kanten desselben aufgesetzte Zuschärfung durch das Brachydoma $P\breve{\infty}$ = 116°25′. Letzteres stumpft zugleich die makrodiagonalen Polkanten einer Pyramide $P\breve{2}$ ab. — $P\breve{2}$ = 127°10′ (brachydiagonale Polkante), 115°10′ (makrodiagonale Polkante), 91°42′ (Mittelkante). Untergeordnet 0P. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 78; *J. B.* 1854, 855); Dana (*Sill. am. J.* [2] 18, 131). Dunkel olivenfarben, röthlichbraun durchscheinend, stark glänzend. Härte = 3,5; spec. Gew. 5,839. Löst sich schon in der Kälte in verdünnter Salpetersäure unter Hinterlassung von braunem Manganoxyd und Quarz. Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 72; *J. B.* 1854, 855). Vergl. Schrauf (*Pogg.* 116, 355; *J. B.* 1862, 754), Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* 8, 109).

			Damour.
2 PbO	446	70,63	70,91
V^2O^5	182,6	29,37	29,09
$Pb^2.O^4.V^2O^3$	628,6	100,00	100,00

Zwei Analysen Damour's gaben im Mittel 54,70 PbO, 24,46 V^2O^5, 2,04 ZnO, 0,90 CuO, 5,32 MnO, 1,50 Fe^2O^3, 2,20 H^2O, 0,32 Cl, 9,44 Proc. unlöslichen Rückstand (mit 6 Mn^2O^3, 3,44 Quarz). Nach Abzug der Metallhydrate und Verunreinigungen findet man obiges Verhältniß zwischen Bleioxyd und Vanadinsäure.

C. *Pyrometavanadinsaures Bleioxyd?* — Kommt natürlich vor, mit Bleigelb gemengt. Kleine, linsenförmige, traubig zusammengehäufte Krystalle. Dunkel purpurroth, fast schwarz, dunkel hyacinthroth durchscheinend. Hält 55,01 Proc. PbO, 11,70 V^2O^5, 20,14 MoO^3, 5,90 Fe^2O^3,Al^2O^3,Mn^2O^3, 1,13 CuO, 2,21 Sand, 2,94 H^2O. Nach Abzug der Molybdänsäure mit dem zur Bildung von Bleigelb nöthigen Bleioxyd und der übrigen Beimengungen bleiben 22,82 PbO auf 11,7 V^2O^5 oder in Procenten 66,19 PbO auf 33,91 V^2O^5 (Rechn. für $3PbO,2V^2O^5$ = 64,69 und 35,31). Smith (*Sill. am. J.* [2] 20, 246; *J. B.* 1855, 964).

D. *Metavanadinsaures Bleioxyd.* — Kommt natürlich vor als *Dechenit.* — Man fällt salpeters. Bleioxyd durch metavanadins. Alkali. Vergl. Roscoe (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 104). Auch kann man Bleizucker durch (das dem dichroms. Kali analoge) dimetavanadins. Alkali fällen; in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei. — Der anfangs gelbe Niederschlag wird in 24 Stunden weiß und weniger voluminös. Er schmilzt leicht mit rothgelber Farbe und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse. Wird durch Schmelzen mit zweifach-schwefels. Kali zersetzt; nicht ganz vollständig durch Vitriolöl; nicht durch Kochen mit kohlens. Kali. Löst sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe; löst sich leicht in schwach erwärmter Salpetersäure, auch in verdünnter; die Lösung in concentrirter Salpetersäure, zum Kochen erhitzt, setzt ein brau-

nes Pulver ab, Bleioxyd mit einem großen Ueberschusse von Vanadinsäure haltend. Berzelius. Der Dechenit stellt kleine, krystallische, gelblich- bis dunkelrothe, traubige Wärzchen dar, stark durchscheinend und von fettglänzendem Bruch. Härte = 3,5 bis 4. Spec. Gew. 5,81. Größere Stücke zeigen rhomboedrische Spaltungsrichtungen. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr zu gelblichem Glas. Giebt kein Wasser, aber auf Kohle Bleikörner, Bleibeschlag und zuweilen Arsengeruch. Bergemann (*Pogg.* 80, 393; *J. B.* 1850, 752). Nach Brush (*Sill. am. J.* [2] 24, 116; *J. B.* 1857, 685) bilden Dechenit, Eusynchit und Aräoxen (s. Blei und Zink, III, 000) dieselbe Mineralspecies.

			Bergemann.
PbO	223	54,98	52,20
V^2O^5	182,6	45,02	47,51
$Pb.O^2.(VO^2)^2$	405,6	100,00	99,91

Zippe's in rhombischen Oktaedern krystallisirender *Vanadit* hält nach Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 44, 197) 54,3 Proc. PbO, 45,7 V^2O^5, aber zeigt nach Schrauf (*Pogg.* 106, 355) Oktaederwinkel, mit denen der Pyramide P$\check{2}$ des Descloizits ziemlich übereinstimmend, daher nach Schrauf letzteres Mineral vielleicht veränderter Vanadit ist.

E. *Metavanadinsaures Bleioxyd mit Vanadinsäure.* — Salpeters. Bleioxyd giebt mit dimetavanadins. Kali ($K^2O,2V^2O^5$) einen pomeranzengelben Niederschlag. Leicht schmelzbar, beim Erkalten zu einer rothen Masse krystallisirend; tritt an kochendes kohlens. Kali die Hälfte der Säure ab; in Wasser etwas mit gelber Farbe löslich. Berzelius.

F. *Gesättigtes orthovanadinsaures Bleioxyd mit Chlorblei.* — Kommt natürlich vor als *Vanadinit.* — Durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von 9 At. Bleioxyd, 3 At. Vanadinsäure und 1 At. Chlorblei und langsames Erkaltenlassen erhält man eine graugelbe krystallische Masse, in deren Zwischenräumen Krystallnadeln auftreten, und welche mit Wasser ausgekocht ein Krystallpulver abscheidet. Hexagonale Prismen ohne Pyramidenflächen, von der gelben Farbe und dem Wachsglanze des natürlichen. Spec. Gew. 6,707 bei 12°. Roscoe. Der Vanadinit ist hexagonal, von prismatischem Habitus. ∞P, P, $^5/_2$P, 2P2; untergeordnet das Deuteroprisma ∞P2, die Deuteropyramide P2 und das basische Pinakoid. — P = 143°0′ (Polkante), 78°46′ (Mittelkante); also isomorph mit Pyromorphit, Mimetesit, Apatit. Schabus (*Pogg.* 100, 297; *J. B.* 1856, 873). Frühere Messungen bei Rammelsberg (*Pogg.* 96, 249; *J. B.* 1856, 872). Der Vanadinit von Beresof ist eine Pseudomorphose nach Pyromorphit. Kokscharow (*Mat. z. Min. Rußlands* 2, 370); vergl. auch Grey u. Lettsom (*Brit. Min.* 1858, 409, 410). Spec. Gew. 6,66 bis 7,23. Härte = 2,75 bis 3. Gelb bis braun, stark glänzend. Verknistert stark, schmilzt auf der Kohle zur Kugel, die sich unter Funkensprühen zu Blei reducirt, mit gelbem Beschlag; die Lösung in Phosphorsalz giebt in der äußern Flamme ein rothgelbes, nach dem Erkalten gelbgrünes, in der innern ein durch Chrom schön grün gefärbtes Glas. Löst sich leicht in Salpetersäure, und salpeters. Silberoxyd fällt daraus viel Chlorsilber. G. Rose (*Pogg.* 29, 455). Vergl. Johnston (*N. Edinb. J. of Sc.* 5, 166; *Schw.* 63, 119).

			Roscoe. 1.	Berzelius. Zimapan.	Rammelsberg. Windisch-kappel.	Struve. Beresof.
10 Pb	2070	72,79	71,78	70,52	71,20	73,76
6 V	307,8	10,98	11,11	15,44	9,77	12,60
24 O	384	13,70				
2 Cl	71	2,53	2,25	2,54	2,23	2,46
				Fe^2O^3 0,72		P^2O^5 3,08
$3(Pb^3.O^3.[VO]^2),PbCl^2$	2832,8	100,00				

Oder: $Pb^3.O^6.(VO)^2,Cl.Pb^2.O^3.VO$.

Berzelius (*Schw.* 63, 119). Rammelsberg (*Min. Chem.* 316). Struve (*Verh. d. Min. Ges. zu St. Petersb.* 1857; *J. B.* 1859, 804). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 611.

Blei und Chrom.

A. *Chrombleioxyd.* PbO,Cr^2O^3. — Grüner Niederschlag, welcher beim Vermischen der kalischen Lösungen beider Oxyde entsteht. CHANCEL (*Compt. rend.* 43, 927; *J. B.* 1856, 376).

B. *Chroms. Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — *α.* $2PbO,CrO^3$. *Chromroth.* 1. Man kocht das Pulver des neutralen Salzes mit verdünntem Kali, GROUVELLE, oder mit kohlens. Bleioxyd und Wasser, DULONG, oder mit $^2/_3$ Th. Bleioxyd und Wasser, BADAMS (*Ann. Phil.* 25, 303; *Pogg.* 3, 221); oder längere Zeit mit neutralem chroms. Kali, welches sich in saures verwandelt. BERZELIUS. — 2. Man kocht Bleioxyd oder kohlens. Bleioxyd mit der wässrigen Lösung von neutralem chroms. Kali. DULONG (*Schw.* 5, 384). — 3. Man mischt die Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit chroms. Kali und stellt das Gemisch in einer Schale unter eine Glocke, unter welcher langsam Kohlensäure entwickelt wird. Im Verhältniß, als sich das Natron mit Kohlensäure sättigt, schießt das Salz in pomeranzengelben Nadeln an. HAYES. Durch Mischen einer sehr verdünnten Lösung von salpeters. Bleioxyd mit chroms. Kali, welches mit viel freiem Kali versetzt war, und Aussetzen an die Luft erhielt FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 19, 155) kleine rothe Krystalle, die nach WÖHLER u. LIEBIG dieses Salz sind. — 4. Man schmelzt neutrales chroms. Bleioxyd mit Salpeter und wäscht aus. HAYES. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 580) tragen in schwach glühenden Salpeter gepulvertes neutrales chroms. Bleioxyd in kleinen Antheilen, bis der meiste Salpeter zersetzt ist; das Gemenge wird unter Aufbrausen schwarz, weil das Salz in der Hitze schwarz erscheint. Man nimmt den Tiegel aus dem Feuer, gießt nach einigen Minuten das noch flüssige salpeters. und chroms. Kali ab, und wäscht den Rückstand im Tiegel schnell mit Wasser, weil bei längerem Stehen der Flüssigkeit über dem Pulver dieses gelbroth wird. So erhält man das Salz rein zinnoberroth, während es, auf nassem Wege dargestellt, mehr gelbroth ist; bei zu starkem Glühen des Salpeters fällt es bräunlich aus.

Kleine kermesinrothe Krystalle, DULONG; nach (4) prächtig zinnoberrothes Pulver, aus feinen glänzenden Krystallen bestehend, WÖHLER u. LIEBIG; nach (3) pomeranzengelbe Nadeln, HAYES; nach (1) scharlachrothes Pulver. BADAMS. Tritt an Essigsäure die Hälfte des Bleioxyds ab. BADAMS.

			BADAMS.
2 PbO	446	81,66	80,98
CrO^3	100,2	18,34	19,02
$2PbO,CrO^3$	546,2	100,00	100,00

β. $3PbO,CrO^3$. — Durch sehr langsame Mischung von chroms. Kali und salpeters. Bleioxyd. DREVERMANN (*Ann. Pharm.* 89, 11; *J. B.* 1853, 7). Durch Zusammenschmelzen von neutralem chroms. Kali mit Chlorblei bei sehr starker Hitze erhielt MANROSS (*Ann. Pharm.* 82, 359) tief rubinrothe glänzende hexagonale Prismen mit dem Seitenkantenwinkel 119°54′, wahrscheinlich dieses Salzes. Vergl. b (4). — Kommt natürlich vor als *Melanochroit* in rhombischen Säulen mit zwei breiteren Flächen, oder derb; spec. Gew. 5,75; sehr weich; zwischen cochenille- und hyacinthroth, schwach fettglänzend, an den Kanten durchscheinend, von ziegelrothem Pulver. Knistert schwach beim Erhitzen und färbt sich dabei vorübergehend dunkler; schmilzt auf der Kohle zu einer dunkeln, nach dem Erkalten krystallischen Masse. HERMANN (*Pogg.* 28, 162).

			HERMANN.
3 PbO	669	76,95	76,69
2 CrO^3	200,4	23,05	23,31
$3PbO,2CrO^3$	869,4	100,00	100,00

b. *Neutrales. Chromgelb.* — Natürlich als *Rothbleierz.* — 1. Durch Fällen des salpeters. oder essigs. Bleioxyds mit neutralem oder saurem chroms. Kali, wohlfeiler nach LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 258), RIOT u. DECLISSE (*Dingl.* 128, 195; *J. B.* 1853, 736) durch kaltes Zusammenstellen des noch feuchten schwefels. Bleioxyds mit wässrigem neutralem chroms. Kali. — Auch Bleiweiß liefert mit neutralem oder saurem chroms. Kali chroms. Bleioxyd. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 228). Beim Fällen der Bleizuckerlösung durch chroms. Kali in der Kälte erhält man einen blasseren Niederschlag als in der Wärme, weil ersterer Wasser hält. ANTHON (*Repert.* 76, 129). — 2. Beim Erhitzen von Chromoxyd mit salpeters. Bleioxyd im Porzellantiegel tritt bald eine bedeutende Reaction ein. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, schmilzt die Masse bei stärkerem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallisch zu dunkelrothbraunem chroms. Bleioxyd. VOHL (*Ann. Pharm.* 106, 127; *J. B.* 1858, 164). — 3. Chromoxyd in Kalilauge gelöst oder vertheilt, wird bei gelindem Erwärmen mit Bleihyperoxyd vollständig als chroms. Bleioxyd gelöst, welches Essigsäure aus dem Filtrat fällt. CHANCEL (*Compt. rend.* 43, 927; *J. B.* 1856, 376). — Krystallisch wird es erhalten: 4. Durch Erhitzen von neutralem chroms. Kali mit Chlorblei. Der Ofen wird stark erhitzt, dann bis zur schwachen Rothglühhitze abgekühlt. Jetzt bringt man den Tiegel mit der Mischung hinein und verschließt den Ofen so dicht wie thunlich. Die erhaltene Schmelze ist durchaus mit schönen durchsichtigen Krystallen angefüllt, welche durch Kochen mit Wasser vom Chlorblei getrennt werden. MANROSS. — 5. Durch Diffusion eines gelösten chroms. Salzes mit einem gelösten Bleisalz. DREVERMANN (*Ann. Pharm.* 89, 11; *J. B.* 1853, 7). VOHL (*Ann. Pharm.* 88, 114; *J. B.* 1853, 8). Das Rothbleierz ist monoklinisch, im Allgemeinen von prismatischem Habitus, sehr reich an Flächen. $\infty P = 93^\circ 42'$ (an den Enden der Klinodiagonale); $-P = 119^\circ 12'$ (Polkante); $P = 107^\circ 38'$ (Polkante). Spaltbar parallel ∞P, ziemlich vollkommen. DAUBER (*Wien. Akad. Ber.* 42, 19; *Pogg.* 106, 150). HESSENBERG (*Abhandl. der Senckenberg. naturf. Ges. zu Frankfurt a. M.* 3, 281). Spec. Gew. des natürlichen 5,9 bis 6,1. Härte = 2,5 bis 3. Morgenroth, von pomeranzengelbem Pulver, durchsichtig, von starker lichtbrechender Kraft, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen unter jedesmaliger dunklerer Färbung. — Das nach (1) bis (3) dargestellte Salz ist ein lebhaft citronengelbes Pulver, das nach (4) dargestellte bildet morgenrothe Krystalle von 6,118 spec. Gew. MANROSS. Die Farbe neigt sich um so mehr ins Röthliche, je mehr basisches Salz beigemengt ist. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelroth, schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen Masse von braungelbem Pulver; aber schmelzend in kaltes Wasser gegossen, bleibt es amorph, roth und liefert auch ein rothes Pulver. Ueber den Schmelzpunct hinaus geglüht, wird es unter Verlust von 4 Proc., bei heftigem Weißglühen von 4,4 Proc. Sauerstoff zu einem Gemisch von Chromoxyd und basischem Salz. $4PbO.CrO^3 = 2(2PbO,CrO^3) + Cr^2O^3 + 3O$. Dieses Gemisch nimmt bei gelindem Glühen im Sauerstoffgase nicht davon auf. In Wasserstoff erhitzt, fängt es unter der Glühhitze durch Wasserbildung zu erglühen an, schwärzt sich durch Ausscheidung von Blei, und verliert bis zu 11,8 Proc. Sauerstoff; $2PbO.CrO^3 + 10H = 2Pb + Cr^2O^3 + 5H^2O$ (Rechn. = 12,4 Proc. Sauerstoffverlust); der Rückstand im Sauerstoffstrome erhitzt, nimmt unter lebhafter Feuerentwicklung wieder 7 Proc. auf. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 19, 65). — Glühen mit Kohle reducirt zu Chromoxyd und Blei. MOSER. — Das chroms. Bleioxyd wird durch Kochen mit wässrigem kohlens. Kali zunächst in zinnober-

rothes basisches Salz *a*, dann in kohlens. Bleioxyd verwandelt; die Flüssigkeit hält neben der Chromsäure viel Bleioxyd. BRANDENBURG (*Scher. N. Ann.* 3, 61). Auch verdünnte Kalilauge bildet anfangs basisches Salz, welches sich in mehr Kali völlig löst, VAUQUELIN; und aus der in der Hitze gesättigten Lösung nach einigen Tagen in feinen gelbrothen Blättchen abscheidet. WÖHLER u. LIEBIG. — Erhitzte Schwefelsäure zersetzt unter Bildung von schwefels. Bleioxyd, doch sind zur völligen Zersetzung 5 bis 6 At. Schwefelsäure nöthig. SCHWARZ (*Dingl.* 186, 31; *J. B.* 1867, 247). — Erwärmte Salzsäure giebt unter Bildung von Chlorblei und Entwicklung von Chlor eine grüne Lösung von Chromchlorid. Hält die Salzsäure Weingeist, so entsteht die grüne Lösung unter Bildung von Chloräthyl und Aldehyd. Das Salz löst sich nicht in reinem und in salmiakhaltigem Wasser.

			BERZELIUS. 1.	MANROSS. 4.	PFAFF. Natürlich.	BERZELIUS. Natürlich.
PbO	223	69	68,15	67,24	67,91	68,5
CrO^3	100,2	31	31,85	32,76	31,74	31,5
$Pb.O^2.CrO^2$	323,2	100	100,00	100,00	99,65	100,0

PFAFF (*Schw.* 18, 72). BERZELIUS (*Schw.* 22, 54).

C. *Chromsaures und kohlensaures Bleioxyd?* — Chroms. Kali mit Gehalt an kohlens. Kali, welches sehr langsam gegen eine Lösung von salpeters. Bleioxyd diffundirte, bildete stark schillernde Schuppen, aus kleinen sternförmig verwachsenen Prismen bestehend. DREVERMANN (*Ann. Pharm.* 89, 40).

Blei und Uran.

Uranoxyd-Bleioxyd. — 1. Man fällt ein wässriges Gemisch von salpeters. Bleioxyd und salpeters. Uranoxyd durch Ammoniak. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 258). — 2. Man kocht frischgefälltes kohlens. Bleioxyd so lange mit essigs. Uranoxyd, bis ersteres gelbroth gefärbt ist, und kocht es dann noch mit frischem essigs. Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 228). — 3. Man fällt Bleiessig durch salpeters. Uranoxyd. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 335). — Gelbroth, wird beim Glühen zimmtbraun, ARFVEDSON, braunroth, dann bald wieder gelbroth; brennt sich im Porzellanofen strohgelb, ohne alle Reduction. WERTHEIM. Liefert, in einem Strom von Wasserstoff geglüht, unter Verlust von 6,34 Proc. Sauerstoff, ein dunkelbraunes Gemenge von Uranoxydul und Blei, welches, nach völligem Erkalten der Luft dargeboten, sich entzündet und unter Erglühen wieder zu Uranoxyd-Bleioxyd verbrennt. ARFVEDSON. Löst sich nach dem Glühen sehr schwer in Essigsäure. WERTHEIM.

Uranpecherz hält gewöhnlich (bis zu etwa 7 Proc.) Blei. Vergl. die Analysen beim Uran.

			WERTHEIM.
PbO	223	27,91	28,79
$2\ U^4O^3$	576	72,09	71,02
$PbO,2U^4O^3$	799	100,00	99,81

Blei und Mangan.

Ueber eine Legirung von Blei und Mangan s. ALLEN (*Chem. News* 22, 194; *Chem. Centr.* 1870, 773). — Manganoxydul schmilzt mit Bleioxyd zu einem grünen Glase zusammen, welches, wenn es sich an der Luft höher oxydirt und braunroth wird. BERTHIER.

A. *Manganhyperoxyd-Bleihyperoxyd.* — Man digerirt oder kocht eine Lösung von überschüssigem salpeters. Manganoxydul oder Manganchlorür mit Bleihyperoxyd. Schwarzer Niederschlag. GIBBS u. PARKMANN (*Sill. am. J.* [2] 39, 58; *J. B.* 1865, 712).

	Wasserfrei.		PARKMANN.
4 Mn	220	37,48	37,96
Pb	207	35,26	35,13
10 O	160	27,26	26,91
$PbO^2,4MnO^2$	587	100,00	100,00

Im wasserhaltigen Niederschlage fand PARKMANN 35,10 Proc. Mn, 32,49 Pb, 24,87 O, 7,52 Wasser.

B. Uebermangans. Kali giebt mit salpeters. Bleioxyd einen braunen Niederschlag, in kalter Salpetersäure völlig mit brauner Farbe löslich. FORCHHAMMER.

Blei und Arsen.

A. *Arsenblei.* — 1. Blei nimmt durch Schmelzen ohne Feuerentwicklung $^1/_6$ Th. Arsen auf, und erhält dadurch Sprödigkeit und blättriges Gefüge. Das *Bleischrot* ist Blei mit 0,4 bis 3,0 Proc. Arsen. BOLLEY. — 2. Durch Reduction des arsens. Bleioxyds im Kohlentiegel erhält man eine halbductile Legirung von weißem Bruche, welche bei längerem Weißglühen im Kohlentiegel alles Arsen verliert. FOURNET.

B. *Arsenigsaures Bleioxyd.* — a. $3PbO,As^2O^3$. — 1. Durch Fällen einer alkalischen Bleioxydlösung mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure. Weiß, anfangs feinkörnig, dann flockig, wird am Licht langsam schwarz und löst sich kaum in Wasser, leicht in Salpeter- und Essigsäure. Kochendes Wasser entzieht etwas arsenige Säure. In Kali nicht völlig unlöslich. STRENG. — 2. Man fällt Bleiessig mit siedender wässriger arseniger Säure, KÜHN (*Arch. Pharm.* 119, 267), oder mit gelöstem saurem arsenigs. Kali. FILHOL.

			STRENG.
3 PbO	669	77,17	75,53
As^2O^3	198	22,83	21,25
		Sb^2O^3	0,51
		H^2O	1,28
$Pb^3.O^6.As^2$	867	100,00	98,57

b. $2PbO,As^2O^3$. — 1. Man schlägt Bleiessig durch Ammoniak nieder, welches mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weißes Pulver; schmilzt in der Hitze unter Verlust gebundenen Wassers zu einer sehr idioelektrischen gelblichen Glasmasse. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 233). — 2. Man zersetzt ein neutrales Bleisalz durch $K^4.O^4.As^2O$. FILHOL (*J. Pharm.* [3] 14, 331; *J. B.* 1847 u. 1848, 424). — 3. Leitet man den Dampf der arsenigen Säure über glühendes Bleioxyd, so nimmt es diesen rasch auf, kommt in glühenden Fluß, und erstarrt beim Erkalten zu einem schwefelgelben Schmelz oder Glas, leicht schmelzbar und auch bei starkem Glühen nicht zersetzbar. Nur bei Ueberschuß des Bleioxyds oder der arsenigen Säure wird etwas Blei oder Arsen reducirt, bei richtigem Verhätnisse entsteht nur arsenigs. Bleioxyd. SIMON (*Pogg.* 40, 336). — Das arsenigs. Bleioxyd ist weder in wässrigem Ammoniak, noch arsenigs. Ammoniak und anderen Ammoniaksalzen löslich. WITTSTEIN.

			BERZELIUS.
2 PbO	446	69,26	68,7
As^2O^3	198	30,74	31,3
$Pb^2.O^4.As^2O$	644	100,00	100,0

c. PbO,As^2O^3. — Man schlägt ein neutrales Bleisalz durch wässriges Ammoniak nieder, welches in der Hitze mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weißes Pulver. Wird beim Reiben in einem Mörser noch stärker elektrisch, als Schwefel. Schmilzt in der Hitze, unter Verflüchtigung von etwas arseniger Säure und gebundenem Wasser, zu einem gelblichen, sehr idioelektrischen Glase. In Wasser ein wenig löslich. BERZELIUS. Aus verdünnten Lösungen erhielt SCHAFARIK (*Wien. Akad. Ber.* 47, 2, 256; *J. B.* 1863, 16) ein grobkörniges Krystallpulver, unter dem Mikroskop warzig rauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt und von 5,85 spec. Gew. bei 23°. — 2. Durch Zersetzen eines neutralen Bleisalzes mit K.O.AsO. FILHOL. — 3. Durch Fällen von neutralem essigs. Bleioxyd mit einer siedend gesättigten wässrigen Lösung von arseniger Säure. KÜHN. — Arsenigs. Bleioxyd [welches?] löst sich in Natron-, nicht in Kalilauge. REYNOSO (*Compt. rend.* 31, 68; *J. B.* 1850, 317).

			BERZELIUS.
PbO	223	53	52,64
As^2O^3	198	47	47,36
$Pb.O^2.(AsO)^2$	421	100	100,00

C. *Arsensaures Bleioxyd.* — a. *Gesättigtes.* — 1. Durch Fällen des Bleizuckers mittelst $^2/_3$-gesättigten arsens. Natrons, wobei freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt, oder durch Fällen irgend eines Bleisalzes mittelst überschüssigen $^2/_3$-gesättigten arsensaurem Natrons, wobei sich $^1/_3$-gesättigtes arsens. Natron erzeugt. MITSCHERLICH. Nach SALKOWSKI (*J. pr. Chem.* 104, 129; *J. B.* 1868, 234) fällt $^2/_3$-gesättigtes arsensaures Natron aus Bleizucker das Salz b. — Beim Fällen von Bleizucker durch gesättigtes arsensaures Natron hält der Niederschlag mehr als 3 At. Basis, wenn der Bleizucker vorwaltet; fügt man aber zur Lösung von 1 Th. gesättigtem arsens. Natron die von 1 Th. Bleizucker (hier waltet ersteres Salz vor), so ist der Niederschlag gesättigtes Salz. GRAHAM (*Pogg.* 32, 51). — 2. Durch Digestion von b mit Ammoniak. BERZELIUS. — Weißes, schmelzbares Pulver. BERZELIUS. Färbt sich bei jedesmaligem schwachem Glühen, wobei es noch nicht schmilzt, aber zusammenbackt, gelb. GRAHAM. Löst sich nicht in Wasser, nicht in wässrigem Ammoniak und dessen Salzen. WITTSTEIN.

			BERZELIUS.	GRAHAM.
			2.	1.
3 PbO	669	74,42	74,75	74,33
As^2O^5	230	25,58	25,25	25,67
$Pb^3.O^6.(AsO)^2$	899	100,00	100,00	100,00

b. *$^2/_3$-gesättigtes.* — Bildet sich langsam beim Einwirken von Luft und wässriger Arsensäure auf Blei; fällt nieder beim Vermischen des wässrigen Chlorbleis oder salpeters. Bleioxyds mit Arsensäure, oder beim allmählichen Eintröpfeln des $^2/_3$-gesättigten arsens. Ammoniaks, Kalis oder Natrons in überschüssiges salpeters. Bleioxyd, BERZELIUS, MITSCHERLICH; oder beim Fällen von Bleizucker mit $^2/_3$-gesättigtem arsens. Natron. SALKOWSKI. — Weißes (krystallisches, SALKOWSKI) Pulver. Leichter schmelzbar als a, zu einer undurchsichtigen Masse; krystallisirt nach MITSCHERLICH beim Erkalten, nach H. ROSE nicht. Liefert auf der Kohle in der innern Flamme unter Verbreitung von Arsengeruch Bleikörner. H. ROSE. Löst sich in Salz- oder Salpetersäure, nicht in Wasser und Essigsäure.

	Wasserfrei.		BERZELIUS.	THÉNARD.	SALKOWSKI.
2 PbO	446	65,98	65,86	64,3	66,38
As^2O^5	230	34,02	34,14	35,7	34,35
$Pb^2.O^4.As^2O^3$	676	100,00	100,00	100,0	100,73

	Gewässert.			Chenevix.	Salkowski.
2	PbO	446	64,26	63	
	As^2O^5	230	33,14	33	
	H^2O	18	2,58	4	2,84
	$HPb.O^3.AsO$	794	100,00	100	

D. *Dreifach-Schwefelarsenblei.* — a. $2PbS,As^2S^3$. Natürlich als *Dufrenoisit.* — Rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, von braunem Pulver; schmilzt leicht, ohne Operment zu verlieren, und gesteht zu einer metallisch-grauen Masse, von glänzendem krystallischen Bruche und grauem Pulver. Berzelius (*Pogg.* 7, 147). Ueber Zerlegung solcher Verbindungen s. Field (*Chem. Soc. Q. J.* 14, 158; *J. B.* 1861, 974). — 10 Th. Bleiglanz, mit 5 Th. Operment im Kohlentiegel weißgeglüht, verdampfen bis auf 1 Th. ductiles Blei; also begünstigt das Operment die Verflüchtigung des Schwefelbleis. Fournet. Der Dufrenoisit ist rhombisch, von tafelartigem Habitus durch Ausdehnung der Basis und der der Makrodiagonale parallelen Flächen. ∞P, 2P, P, 0P bilden die am wenigsten entwickelte Zone; in der Zone der Brachydiagonale liegen ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, $^2/_3$P$\breve{\infty}$, $^1/_2$P$\breve{\infty}$, 0P; in derjenigen der Makrodiagonale: ∞P$\bar{\infty}$, 2P$\bar{\infty}$, P$\bar{\infty}$, $^3/_4$P$\bar{\infty}$, $^1/_2$P$\bar{\infty}$, $^1/_4$P$\bar{\infty}$, 0P. — P = 96°31′, 102°41′ (Polkanten), 131°50′ (Mittelkante); ∞P = 93°39′; P$\breve{\infty}$ = 63°0′; P$\bar{\infty}$ = 66°18′. Gerhard vom Rath. Spaltbar parallel der Basis. Spec. Gew. 5,549 Damour, 5,616 Landolt, 5,569 vom Rath. Härte = 3. Metallglänzend. Schwärzlich-bleigrau. Sehr spröde. Schmilzt im Kolben fast ohne zu decrepitiren und giebt ein Sublimat von Schwefel und Schwefelarsen. Analysen: Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] 14, 379), Sartorius v. Waltershausen (*Pogg.* 94, 117; *J. B.* 1855, 914), vom Rath, Landolt u. Berendes (*Pogg.* 122, 374; *J. B.* 1864, 827), Petersen (*Jahrb. Min.* 1867, 203).

	Dufrenoisit.			Damour.	Landolt u. Berendes.
2	Pb	414	57,18	56,06	52,82
2	As	150	20,72	20,78	21,55
5	S	160	22,10	22,40	23,19
	Ag			0,46	0,05
	Fe			0,38	0,30
	Cu			0,27	
	$Pb^2.S^4.As^2S$	724	100,00	100,35	97,91

b. PbS,As^2S^3. — Natürlich als *Sartorit* oder *Arsenomelan.* — Rhombisch; sehr kleine nadelförmige und bisweilen fast cylindrisch aussehende Krystalle, bedingt durch das Vorkommen von 12 verschiedenen Makrodomen, welche mit 0P und ∞P$\bar{\infty}$ die ausgedehnteste Zone bilden; am Ende werden diese Krystalle durch 5 Brachydomen und das Brachypinakoid begrenzt; von Pyramiden ist nur einmal P beobachtet und gemessen. — P = 91°22′, 135°46′ (Polkante), 105°3′ (Basis); P$\bar{\infty}$ = 80°30′ (an den Enden der Hauptaxe). Spaltbar parallel der Basis. Gerhard vom Rath (*Pogg.* 122, 380). Spec. Gew. 5,393. Härte = 3. Verhält sich übrigens wie Dufrenoisit, aber decrepitirt stark beim Erhitzen. Literatur wie bei Dufrenoisit.

	Sartorit.			Sartorius v. Waltershausen.	Stockar-Escher.
	Pb	207	42,68	44,56	47,22
2	As	150	30,93	28,56	26,58
4	S	128	26,39	25,91	25,54
	Ag			0,42	1,62
	Fe			0,45	
	$Pb.S^2.(AsS)^2$	485	100,00	99,90	100,96

Stockar-Escher (*Kenngott's Min. Forsch.* 1856 u. 1857, 176).

E. *Fünffach-Schwefelarsenblei.* — Bleisalze werden durch das in Wasser gelöste Fünffach-Schwefelarsennatrium, $2Na^2S,As^2S^5$, dunkelbraun, durch $Na^3.S^3.AsS$ roth gefällt. Beide Niederschläge sind nach dem Trocknen schwarz. Berzelius.

F. *Arsensaures Bleioxyd mit Chlorblei.* — Man fügt zu schmelzendem Chlorblei arsens. Bleioxyd. Krystalle, die in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind. Lechartier (*Compt. rend.* 65, 174; *J. B.* 1867, 6). — Kommt natürlich vor als *Mimetesit*, oder Pyromorphit, dessen Phosphorsäure zum

Theil oder fast ganz durch Arsensäure vertreten ist. Krystallform die des Pyromorphits. SCHABUS (*Pogg.* 100, 297). Härte = 3,5, spec. Gew. 7,0 bis 7,25, das des stark kalkhaltigen (*Hedyphan*) 5,4 bis 5,5. Giebt auf der Kohle vor dem Löthrohr Arsengeruch und wird mit Heftigkeit zu Arsenblei reducirt. BERZELIUS. G. ROSE.

	Mimetesit.		BERGEMANN. Zacatecas.	SMITH. Phenixville.
3 $Pb^3.O^6.(AsO)^2$	2697	90,66	90,07	89,52
$PbCl^2$	278	9,34	9,92	9,38
$Pb^3.O^6.(PO)^2$				0,84
$Pb^3.O^6.(AsO)^2,Cl.Pb^2.O^3.AsO$	2975	100,00	99,99	99,73

BERGEMANN (*Pogg.* 80, 401). SMITH (*Sill. am. J.* [2] 20, 248). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 538.

G. *Arsenbleikalium.* — Man glüht im gut verschlossenen Tiegel 2 Th. Blei mit 1 Th. arseniger Säure und 2 Th. Weinstein. Die Masse bleibt für sich in Wasser fast unverändert, giebt aber mit Quecksilber in Berührung, welches das bedeckende Blei hinwegnimmt, in einigen Wochen viel Arsenwasserstoffgas. SERULLAS (*J. Phys.* 93, 137).

Blei und Antimon.

A. *Antimonblei.* — a. $Pb^{18}Sb$? — Auf der Sohle eines Schmelzofens der Mulder Hütte gefunden. Breite dünne sechsseitige Säulen mit 2 sehr breiten Seitenflächen und mit Winkeln der Seitenkanten von ungefähr 144°, 97° und 133°. Spec. Gew. 9,21. Geschmeidig; Härte = 3; stahlgrau, schmilzt schwieriger als Blei, beschlägt die Kohle erst weiß mit Antimonoxyd, dann mit Zinkoxyd, dann gelb mit Bleioxyd. KERSTEN (*Pogg.* 55, 118).

			KERSTEN.
18 Pb	1872	93,55	90,10
Sb	129	6,45	6,48
Zn			1,42
Cu			1,50
Ag			0,24
Ni,As,S			Spur
$Pb^{18}Sb$	2001	100,00	99,74

Spec. Gew. der Antimonbleilegirungen nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120):

Pb^5Sb	10,556	Pb^2Sb	9,723	$PbSb^3$	7,830
Pb^4Sb	10,387	PbSb	8,953	$PbSb^4$	7,525
Pb^3Sb	10,136	$PbSb^2$	8,330	$PbSb^5$	7,432

Spec. Gew. der folgenden Antimonbleilegirungen nach RICHE (*Compt. rend.* 55, 143; *J. B.* 1862, 111) bei 18° (wo das angewandte Antimon das spec. Gew. 6,641, das Blei das spec. Gew. 11,364 zeigte):

Pb^7Sb	10,802	$Pb^{11}Sb^2$	10,673	Pb^7Sb^2	10,344	Pb^3Sb^2	9,502	$PbSb^4$	7,622
$Pb^{13}Sb^2$	10,764	Pb^5Sb	10,615	Pb^3Sb	10,211	PbSb	8,999	$PbSb^6$	7,361
Pb^6Sb	10,722	Pb^9Sb^2	10,541	Pb^5Sb^2	10,040	$PbSb^2$	8,233	$PbSb^8$	7,214
		Pb^4Sb	10,455	Pb^2Sb	9,817				

MATTHIESSEN (*Pogg.* 120, 21; *J. B.* 1860, 112) giebt folgende Zahlen (spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, Pb = 207,4, Sb = 122,3; spec. Gew. des Bleis bei 14° = 11,376; das des Antimons bei 14° = 6,713):

$Pb^{25}Sb$	11,194 bei 20°,5	Pb^5Sb	10,586 bei 19°,3	PbSb	8,989 bei 11°,7
$Pb^{10}Sb$	10,930 bei 19°,9	Pb^3Sb	10,144 bei 15°,4	$PbSb^2$	8,201 bei 13°,7
		Pb^2Sb	9,811 bei 14°,3		

Die Antimonbleilegirungen nehmen gewöhnlich einen größeren Raum ein als ihre Bestandtheile. MATTHIESSEN. Sie sind alle krystallisch, die nahezu aus PbSb bestehenden krystallisiren in ziemlich großen Schuppen, die anderen in sehr feinen Krystallen. Das Maximum der Contraction ent-

spricht der Verbindung Pb^5Sb. Riche. Pb^2Sb ist blättrig, spröde, glänzend und verliert beim Weißglühen im Kohlentiegel kein Antimon, PbSb läßt unter denselben Umständen nur wenig, $PbSb^2$ mehr, $PbSb^6$ sehr viel Antimon verdampfen. Fournet. — Das *Letternmetall* hält 83 Th. Blei auf 17 Th. Antimon. Heeren. Spec. Gew. 10,08. Moser. Ein besseres von 9,54 spec. Gew. hielt 77,9 Pb und 21,88 Sb. Moser (*Wien. Akad. Ber.* 1849, 85; *J. B.* 1849, 640). — Das Gemisch aus 3 Th. Blei und 1 Th. Antimon ist ductil, aber hart, bei gleichen Theilen ist es spröde und blättrig.

B. *Antimonbleioxyd.* — Eine alkalische Bleioxydlösung wird durch eine alkalische Lösung von Antimonoxyd gefällt. Streng. Vergl. Bleioxydkali (III, 265).

C. *Antimonsaures Bleioxyd.* — Aus salpeters. Bleioxyd und antimons. Kali. Bildet sich auch beim Behandeln des Antimonbleis mit heißer Salpetersäure. — Weißer, käseähnlicher Niederschlag; wird durch Erhitzen unter Wasserverlust gelb; unschmelzbar; wird durch Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr unter schwacher Verpuffung zu Antimonblei; wird durch Salpetersäure nur unvollständig zersetzt. Unlöslich in Wasser. Berzelius. Gewässertes antimons. Bleioxyd kommt natürlich vor in amorphen, weißen, grauen, bräunlichen oder gelblichen Nieren. Spec. Gew. der von Sibirien 4,60 bis 4,76, Hermann (*J. pr. Chem.* 34, 179), des weißen von Cornwall = 5,05. Heddle (*Phil. Mag.* [4] 12, 126).

			Hermann. Nertschinsk.				Heddle. Cornwall.
3 PbO	669	62,82	61,38	3 PbO	669	44,69	46,86
Sb^2O^5	324	30,42	31,71	2 Sb^2O^5	648	43,29	42,33
4 H^2O	72	6,76	6,46	10 H^2O	180	12,02	11,74
$Pb^3.O^6.(SbO)^2,4H^2O$	1065	100,00	99,55	$3PbO,2Sb^2O^5,10H^2O$	1497	100,00	100,93

Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 591.

Das *Neapelgelb* ist antimons. Bleioxyd. Man mengt innig 1 Th. Brechweinstein mit 2 Th. salpeters. Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz, glüht das Gemenge 2 Stunden lang im hessischen Tiegel bei einer zur Schmelzung desselben hinreichenden Rothglühhitze, trennt die erkaltete Masse vom Tiegel und zieht das Kochsalz durch Wasser aus. Hierbei vertheilt sich das Neapelgelb zu einem feinen Pulver; hatte man zu stark geglüht, so bildet es eine harte, sich nicht zertheilende Masse. — Wohlfeiler, aber nicht so schön, erhält man das Neapelgelb durch Mengen von 2 Th. einer aus gleichen Theilen Blei und Antimon bereiteten und gepulverten Legirung (oder auch gepulverter Buchdruckerlettern) mit 3 Th. Salpeter und 6 Th. Kochsalz, dann Rothglühen und Auswaschen, wie oben. Brunner (*Pogg.* 44, 137; *J. pr. Chem.* 10, 196). — Aeltere Vorschriften: 12 Th. Bleiweiß, 3 Antimonium diaphoreticum, 1 Salmiak, 1 Alaun oder Pottasche; oder: 16 Th. graues Schwefelantimon, 24 Blei, 1 Kochsalz, 1 Salmiak u. s. w. — Zuerst gelinde, dann einige Stunden an der Luft stärker geglüht und gewaschen. — Pomeranzengelbe, sehr haltbare Oelfarbe. Vergl. Stenhouse u. Hallett (*Dingl.* 162, 373).

Hartblei erhält Kletzinsky (*Mittheil. aus dem Gebiete d. reinen u. ang. Chem.*, Wien 1865, 44; *J. B.* 1865, 771) durch Zusammenschmelzen von 8 At. Pb mit 1 At. Sb^2S^3 und Zusatz dieses Regulus zu Weichblei.

D. *Dreifach-Schwefelantimonblei.* — Bleigrau, metallglänzend, leicht schmelzbar; giebt auf der Kohle schweflige Säure und weißen, dann gelben Beschlag. Läßt nach Fournet, im Kohlentiegel weißgeglüht, Antimonblei. Wird durch heiße Salpetersäure in ein weißes Pulver von antimons. Bleioxyd verwandelt. Löst sich in kochender concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung. — a. *Geokronit.* — Rhombisch. P = 153°, 64°45′ (Polkanten), $\infty P\breve{2}$ = 119°44′. Beobachtet sind $\infty P\breve{2}$, $\infty P\breve{\infty}$, P. Kerndt (*Pogg.* 65, 302). Meist derb, dicht, undeutlich gestreift. Spec. Gew. 6,4 bis 6,6. Härte = 2 bis 3. Analysen: Svanberg (*Berz. Jahresber.* 20, 215; *Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1848, 64), Sauvage (*Ann. min.* [3] 17, 525), Kerndt (*Pogg.* 65, 302), Apjohn (*Trans. R. Irish. Ac.* 1840). — b. *Meneghinit.* — Monoklinisch, nadelförmige Kry-

stalle, auch derb faserig. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, ∞P∞, ∞P∞̆ und mehrere Klinoprismen; an den Enden 0P und das Hemiorthodoma P∞. — ∞P = 140°24′; P∞ : ∞P∞ = 110°. Häufig Zwillinge; Zwillingsaxe Hauptaxe; Verwachsungsfläche das Orthopinakoid. Daher wurde das Mineral von Sella für rhombisch gehalten. G. vom Rath (*Pogg.* 132, 372; *J. B.* 1867, 974). Spec. Gew. 6,339. Härte 2,5. Analysen: Bechi (*Sill. am. J.* [2] 14, 60; *J. B.* 1852, 845), Sella (*Gaz. uff. d. regno d'Italia* 1862, Nr. 10; *J. B.* 1862, 711), vom Rath.

	Geokronit.		Apjohn.
5 Pb	1035	67,43	68,87
2 Sb	244	15,90	14,39
8 S	256	16,67	16,36
Fe			0,38
$5PbS,Sb^2S^3$	1535	100,00	100,00

	Meneghinit.		Bechi.	vom Rath.
4 Pb	828	63,89	59,21	61,47
2 Sb	244	18,83	19,28	18,37
7 S	224	17,28	17,52	16,97
Cu			3,54	0,39
Fe			0,35	0,23
Unzersetztes				0,82
$4PbS,Sb^2S^3$	1296	100,00	99,90	98,24

Der Geokronit hat öfters einen Theil des Antimons durch Arsen ersetzt.

c. *Boulangerit.* — Krystallisch faserig oder feinkörnig. Schwacher seidenartiger Metallglanz. Spec. Gew. 5,75 bis 6,0. Härte = 2,5 bis 3. Analysen: Boulanger (*Ann. min.* [3] 7, 575), Thaulow (*Pogg.* 41, 216), Bromeis u. Brüel (*Pogg.* 46, 281), Abendroth (*Pogg.* 47, 493), Rammelsberg (*Handwörterb.*, 3. Suppl., 28), Bechi (s. b), Genth (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 99). — Ueber *Plumbostib* und *Embrithit*, zwei dem Boulangerit sehr nahe stehende Mineralien, s. Breithaupt (*J. pr. Chem.* 10, 442), Plattner (*ebendas.*). Nach Frenzel (*J. pr. Chem.* [2] 2, 360) sind beide nach $10PbS,3Sb^2S^3$ zusammengesetzt. — d. *Jamesonit (Federerz).* — Gewöhnlich blei- oder rauchgraue Nadeln. Rhombisch, von tafelartigem Habitus. ∞P = 101°20′; außerdem ∞P∞̆. Andere Flächen nicht bekannt. Spaltbar parallel der Basis recht vollkommen; weniger gut nach dem Prisma und dem Brachypinakoide. Spec. Gew. 5,5 bis 5,8. Härte = 2 bis 3. Analysen: H. Rose (*Pogg.* 8, 101; 15, 471), Schaffgotsch (*Pogg.* 38, 403), Löwe (*Haid. Ber.* 1, 62), Rammelsberg (*Pogg.* 77, 241), Poselger (*ebendas.*), Bechi (s. b).

	Boulangerit.		Bromeis.
3 Pb	621	58,75	56,29
2 Sb	244	23,09	25,04
6 S	192	18,16	18,21
$3PbS,Sb^2S^3$	1057	100,00	99,54

	Jamesonit.		H. Rose.
3 Pb	621	44,45	40,75
4 Sb	488	34,93	34,40
9 S	288	20,62	22,15
Fe			2,30
Cu			0,13
$3PbS,2Sb^2S^3$	1397	100,00	99,73

e. *Plagionit.* — Monoklinisch, von tafelartigem Habitus durch Vorwalten von 0P. P = 134°30′ (klinodiagonale Polkante); —P = 142°3′ (klinodiagonale Polkante); —2P = 120°49′ (klinodiagonale Polkante); ∞P∞ : 0P = 107°32′. G. Rose (*Pogg.* 28, 421). Spec. Gew. 5,4. Härte = 2,5. Dunkelbleigrau. Verknistert beim Erhitzen. Zincken (*Pogg.* 22, 492). Analysen: G. Rose (*Pogg.* 28, 421), Kudernatsch (*Pogg.* 37, 588), Schultz (*Rammelsb. Min. Chem.* 1860, 1006). Auch Dana (*Syst.* 89). — f. *Zinckenit.* — Rhombisch. ∞P = 120°39′; P∞̆ = 150°36′. Gewöhnlich in Drillingen, welche dann wie ein hexagonales Prisma mit einer Deuteropyramide erscheinen. Spaltbar parallel ∞P, sehr unvollkommen. G. Rose (*Pogg.* 7, 91). Kenngott (*Wien. Akad. Ber.* 9, 557; *J. B.* 1853, 784) deutet die Krystalle etwas anders. Spec. Gew. 5,30 bis 5,35. Härte = 3 bis 3,5. Verknistert stark vor dem Löthrohr. G. Rose (*Pogg.* 7, 91). Verliert in Wasserstoff geglüht allen Schwefel und läßt Antimonblei. Wöhler. Analysen: G. Rose. Kerl (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 1853, Nr. 2). Auch Dana (*Syst.* 88).

	Plagionit.		G. Rose.
5 Pb	1035	40,51	40,52
8 Sb	976	38,20	37,94
17 S	544	21,29	21,53
$5PbS,4Sb^2S^3$	2555	100,00	99,99

	Zinckenit.		H. Rose.
Pb	207	35,75	31,84
2 Sb	244	42,14	44;39
4 S	128	22,11	22,58
Cu			0,42
PbS,Sb^2S^3	579	100,00	99,23

E. *Fünffach-Schwefelantimonblei.* — Tropft man zu der überschüssigen Lösung von Fünffach-Schwefelantimonnatrium, $Na^3.S^3.SbS,9H^2O$, unter Schütteln eine Lösung von Bleizucker, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Derselbe, bei abgehaltener Luft geglüht, verliert Schwefel, neben einer Spur schwefliger Säure, und läßt 94 bis 95 Proc. Rückstand, von der Zusammensetzung des Boulangerits ($Pb^3.S^6.Sb^2$). Kochende Kalilauge zieht aus dem Niederschlage, unter Zurücklassung des Schwefelbleis, das Schwefelantimon, aus dem Filtrat durch Säuren ohne Schwefelwasserstoffentwicklung fällbar. — Fügt man umgekehrt die Lösung des Schlippe'schen Salzes nach und nach zu der überschüssigen Lösung des Bleizuckers und kocht das Gemisch noch einige Zeit, so hält der Niederschlag ein Gemenge von 8 At. PbS und 1 At. Sb^2O^5. Derselbe giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen viel schweflige Säure, ein Sublimat von Antimonoxyd und einen halb-geschmolzenen bleigrauen Rückstand. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 223).

			Rammelsberg.
3 Pb	621	55,39	55,64 bis 57,46
2 Sb	244	21,77	
8 S	256	22,84	20,28 bis 21,55
$Pb^3.S^6.(SbS)^2$	1121	100,00	

Blei und Tellur.

A. *Tellurblei.* — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen. Das natürliche *Tellurblei* ist derb, nach den Flächen des Würfels spaltbar, von 8,159 spec. Gew., Härte = 3 bis 3,5, zu feinem Pulver zerreibbar und gelblich zinnweiß. Es färbt auf der Kohle die Löthrohrflamme blau, schmilzt in der innern Flamme zu einer Kugel, die immer kleiner wird, bis ein Silberkorn übrig ist; dieses ist mit einem innern Ring von verflüchtigtem und wieder niedergeschlagenem Tellurblei umgeben, und mit einem äußern braungelben, welcher die darauf gerichtete Löthrohrflamme blau färbt, und dabei verschwindet; in der äußern Flamme ist der metallische Beschlag geringer, der gelbbraune bedeutender. Beim Schmelzen in einer offenen Glasröhre bildet sich rund um die Probe ein Ring von weißen Tropfen, und der aufsteigende weiße Rauch liefert ein weißes Sublimat, welches sich beim Erhitzen zu Tropfen zusammenzieht (Telluroxyd). Löst sich schon in kalter Salpetersäure; schneller in heißer. G. Rose (*Pogg.* 18, 68).

	Tellurblei.		G. Rose. Altai.	Genth. Californien.
Pb	207	61,79	60,35	60,71
Te	128	38,21	38,37	38,31
Ag			1,28	1,17
Au				0,26
PbTe	335	100,00	100,00	99,45

Genth (*Sill. am. J.* [2] 45, 306; *J. B.* 1868, 1000).

B. *Tellurigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Tellurigsaures Kali giebt mit Bleiessig einen voluminösen, durchscheinenden, etwas löslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Durch Fällen des Bleizuckers. Der weiße Niederschlag wird beim Erhitzen unter Wasserverlust gelb und schmilzt dann zu einer durchscheinenden Masse. Er wird auf der Kohle unter schwacher Verpuffung zu Tellurblei reducirt. Leicht in Säuren löslich. Berzelius.

	b.		Berzelius.
PbO	223	58,22	57,8
TeO^2	160	41,78	42,2
$Pb.O^2.TeO$	383	100,00	100,0

C. *Tellursaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Neutrales tellurs. Kali giebt mit Bleiessig einen weißen, voluminösen, schwer zu waschenden, in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Der Niederschlag mit Bleizucker ist weiß, schwer und etwas in Wasser löslich. — c. *Zweifach.* — Durch Fällen des Bleizuckers mit zweifach-tellurs. Kali oder Natron. Der Niederschlag ist leichter in Wasser löslich als b. — d. *Vierfach.* — Der mit vierfach-tellurs. Alkali erhaltene Niederschlag wird beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weiß. Löst sich auch nach dem Glühen in verdünnter Salpetersäure; löst sich weniger in Essigsäure und bleibt beim Verdunsten derselben als weißes Pulver; löst sich ziemlich in Wasser. Berzelius.

D. *Zweifach-Schwefeltellurblei.* — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz, giebt beim Glühen in der Retorte Wasser und läßt eine graue metallglänzende Masse. Berzelius.

Blei und Wismuth.

A. *Wismuthblei.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht in jedem Verhältnisse und unter Verdichtung. Spec. Gew. der Legirung PbBi = 10,7097, Muschenbroek, das von $PbBi^2$ = 10,831, das von $PbBi^4$ = 10,509. Thomson (*J. B.* 1847 u. 1848, 1040). Spec. Gew. der Bleiwismuthlegirungen nach Matthiessen und Carty (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 112), das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, das des Bleis bei 14° = 11,376, das des Wismuths bei 12° = 9,823, Pb = 207,4, Bi = 208:

$Pb^{50}Bi$ 11,331 bei 23°,0	PbBi 10,956 bei 14°,9	$PbBi^{20}$ 9,893 bei 19°,5
$Pb^{12}Bi$ 11,280 bei 22°,5	$PbBi^2$ 10,538 bei 14°,0	$PbBi^{24}$ 9,887 bei 20°,6
Pb^5Bi 11,196 bei 20°,2	$PbBi^4$ 10,235 bei 12°,5	$PbBi^{40}$ 9,850 bei 21°,3
Pb^4Bi 11,188 bei 20°,8	$PbBi^8$ 10,048 bei 10°,7	$PbBi^{48}$ 9,845 bei 21°,6
Pb^3Bi 11,161 bei 14°,8	$PbBi^{12}$ 9,973 bei 15°,0	$PbBi^{60}$ 9,844 bei 21°,7
Pb^2Bi 11,141 bei 12°,7	$PbBi^{16}$ 9,934 bei 21°,1	

Nach Riche (*Compt. rend.* 55, 143; *J. B.* 1862, 111) haben die Bleiwismuthlegirungen folgendes spec. Gew. bei 18° (das des Bleis = 11,364, das des Wismuths = 9,830):

Pb^7Bi^2 11,235	Pb^5Bi^2 11,209	Pb^7Bi^4 11,166	Pb^5Bi^4 11,038	$PbBi^2$ 10,519
Pb^6Bi^2 11,225	Pb^4Bi^2 11,194	Pb^3Bi^2 11,108	Pb Bi 10,931	$PbBi^4$ 10,232

Bei wenig Wismuth bleibt das Blei streckbar, wird aber viel zäher. — Pb^3Bi^2 ist grauweiß, krystallisch, wird durch Wasser ziemlich rasch angegriffen und in weiße perlglänzende Schüppchen verwandelt. Riche. — PbBi ist spröde, blättrig, von der Farbe des Wismuths, Muschenbroek, hellbleigrau, von dichtem Korn. Marx. — $PbBi^2$ ist von krystallischem, grobkörnigem Bruch, Marx, weiß und spröde. Thomson. — $PbBi^3$ ist von blättrigem Bruche, Marx; $PbBi^4$ weiß und spröde, Thomson; $PbBi^8$ großblättrig, von der Farbe des Antimons. Marx (*Schw.* 58, 463). — Sind 3 At. Blei mit 4 At. Wismuth verbunden, so zeigt die Legirung nur einen Erstarrungspunct bei 129°, bei anderen Verhältnissen kommt noch ein höherer vor, welcher für PbBi bei 146°, für $PbBi^2$ bei 143° liegt. Rudberg. Vergl. Sn und Bi (III, 158). Pb^3Bi^2 schmilzt zwischen 163 und 171°, Döbereiner (*Schw.* 42, 182), $PbBi^2$ bei 134°,3, Thomson, Pb^3Bi^8 bei 125°,3, Rudberg (*Pogg.* 71, 460; *J. B.* 1847 u. 1848, 71), $PbBi^3$ bei 122°,4, Person (*Compt. rend.* 25, 444; *J. B.* 1847 u. 1848, 84), $PbBi^4$ bei 128°,2. Thomson. — PbBi dehnt sich beim Erstarren nicht, $PbBi^2$ nicht deutlich, $PbBi^3$ ein wenig aus. Marx. Die Legirungen $PbBi^4$ bis $PbBi^8$ ziehen sich beim Erstarren zusammen, $PbBi^4$ jedoch sehr wenig. Die übrigen Legirungen ziehen sich gar nicht zusammen. Matthiessen. Die größte Contraction zeigt die Legirung Pb^3Bi^2. Riche.

B. *Dreifach-Schwefelwismuthblei mit Dreifach-Schwefelantimonblei. Kobellit.* — Dunkelgrau, metallglänzend, dem Spießglanz ähnlich, von strahligem Bruch und schwarzem Pulver. Nicht sehr hart. Spec. Gew. 6,29 bis 6,32, Setterberg (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1839, 188; *Pogg.* 55, 635), 6,145. Rammelsberg (*J. pr. Chem.* 86, 340; *J. B.* 1862, 711). Entwickelt in offener Röhre geglüht schweflige Säure und Antimonoxyd, schmilzt zuerst unter starkem Brausen, dann ruhig. Setterberg.

				SETTERBERG.	RAMMELSBERG.
3	Pb	621	54,23	40,12	48,78
	Bi	210	18,34	27,05	20,52
	Sb	122	10,66	9,24	10,43
6	S	192	16,77	17,86	17,47
	Fe			2,96	1,55
	Cu			0,80	
	Gangart			1,45	
	$Pb^3.S^6.BiSb$	1145	100,00	99,48	98,75

Die Analyse RAMMELSBERG's ist berechnet nach Abzug von 5,61 Proc. kobalthaltigem Mispickel und 3,67 Proc. Kupferkies, welche dem Mineral beigemischt waren.

Blei und Zink.

A. *Bleizink.* — Das Blei nimmt willig Zink auf und wird dadurch härter, ohne bei irgend einem Verhältnisse die Ductilität zu verlieren. J. F. GMELIN. Mit $^1/_6$ bis $^1/_3$ Zink im Kohlentiegel weißgeglüht, verliert das Blei alles Zink. FOURNET. Beim Gießen eines geschmolzenen Gemisches von Blei und Zink scheidet sich das Blei, selbst bei schnellem Erkalten, fast vollständig ab. Jedoch bleibt in dem Blei ein wenig Zink und ertheilt demselben eine größere Härte und Zähigkeit; ebenso nimmt das Zink ein wenig Blei auf, wird dadurch härter, abfärbend, etwas hämmerbarer und ductiler. GUETTIER (*Moniteur industr.* 1848; *Dingl.* 114, 196). — Nach REICH (*J. pr. Chem.* 78, 328; *J. B.* 1859, 202) scheint das Blei nur 1,5 Proc. Zink aufnehmen zu können; nach MATTHIESSEN und v. BOSE (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 430; *J. B.* 1861, 275) nimmt es nur 1,6 Proc. Zink, Zink nur 1,2 Proc. Blei auf.

B. *Bleizinkoxyd.* — Eine kalische Lösung von Bleioxyd giebt mit einer solchen von Zinkoxyd einen weißen Niederschlag. STRENG.

C. *Orthovanadinsaures Blei-Zinkoxyd.* — Kommt natürlich als *Eusynchit* oder *Aräoxen* vor. Vergl. III, 278. — Derb, knotig oder stalaktitisch. Roth, gelbroth oder braunroth. Spec. Gew. 5,6 bis 5,81. Härte 3 bis 4. Analysen: BERGEMANN (*Jahrb. Min.* 1857, 397; *J. B.* 1857, 685), v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 50, 496; *J. B.* 1850, 753), FISCHER u. NESSLER (*Ber. d. Ges. f. Naturwissensch. zu Freiburg* 1854, Nr. 3, 33; *J. B.* 1855, 964), CZUDNOWICZ (*Pogg.* 120, 17), RAMMELSBERG (*J. pr. Chem.* 91, 413), BRUSH (*Sill. am. J.* [2] 24, 116; *J. B.* 1857, 685).

				CZUDNOWICZ.
3	ZnO	243	20,30	21,41
3	PbO	669	55,88	53,91
2	V^2O^5	285,2	23,82	19,17
	SiO^2			5,51
	P^2O^5			Spur
	$Zn^3.O^6.(VO)^2,Pb^3.O^6.(VO)^2$	1197,2	100,00	100,00

Blei und Kadmium.

A. Die Legirungen von Blei mit Kadmium sind sehr dehnbar. WOOD (*Chem. News* 6, 135; *J. B.* 1862, 169).

B. *Blei-Wismuth-Kadmium.* — Die Legirung von 6 Th. Blei, 7 Th. Wismuth und 1 Th. Kadmium schmilzt bei etwa 82°, ist daher die leichtflüssigste aller bekannten quecksilberfreien Legirungen aus 3 Schwermetallen. Hell metallglänzend, von der Farbe des Platins, hämmerbar, von der Härte des Wismuths. WOOD (*Dingl.* 164, 108; *J. B.* 1862, 113). Sie schmilzt bei 88°. v. HAUER (*J. pr. Chem.* 94, 436; *J. B.* 1865, 235). — $Pb^7Cd^2Bi^8$ (Pb = 207,4, Cd = 112, Bi = 210) hat das spec. Gew. 10,732 und schmilzt bei 95°; Pb^3CdBi^4 hat das spec. Gew. 10,563 und schmilzt bei 89°,5. v. HAUER.

Blei und Zinn.

A. *Bleizinn.* — Blei und Zinn sind in jedem Verhältnisse vereinigbar. Das Gemisch ist härter, zäher und leichtflüssiger als Zinn oder Blei. Essig löst daraus, wenn es auf 1 Th. Zinn nicht über 3 Th. Blei enthält, nur Zinn auf. PROUST, GUMMI, PFAFF (*Ann. Chim.* 57, 13; *Schw.* 6, 225; 11, 14). Nach ROUSSIN (*J. Pharm.* [4] 3, 103; *J. B.* 1866, 843) nimmt verdünnter Essig (10 Th. auf 100 Th. Wasser) aus Legirungen mit 10 bis 15 Proc. betragendem Bleigehalt schon in 48 Stunden deutliche Spuren von Blei auf, nicht dagegen aus einem Gemisch von 95 Proc. Zinn mit 5 Proc. Blei. Ueber technische Eigenschaften der Blei-Zinnlegirungen siehe GUETTIER (*Moniteur industr.* 1848; *Dingl.* 114, 133).

Spec. Gew. und Schmelzpunct der Blei-Zinnlegirungen nach KUPFFER (*Kastn. Arch.* 8, 331; *Ann. Chim. Phys.* 41, 289):

Pb^4Sn 11,555		$PbSn$ 9,426	Schmelzp. 241°	$PbSn^4$ 8,173	Schmelzp. 189°	
Pb^3Sn 10,387	Sch.-P. 239°	$PbSn^2$ 8,745	„ 196°	$PbSn^5$ 8,028	„ 194°	
Pb^2Sn 10,078		$PbSn^3$ 8,391	„ 189°	$PbSn^6$ 7,921		

Die Gemische haben ein geringeres specifisches Gewicht, als die Rechnung als mittleres ergiebt. 2 Maß Zinn vereinigen sich mit 1 Maß Blei fast ohne Volumveränderung zu einer Legirung von 8,637 spec. Gew. und dem Schmelzpuncte 194°. KUPFFER.

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136) fand das spec. Gew. von $PbSn^2$ = 8,777, das von PbSn = 9,387 bei 13°,3.

Spec. Gew. und Schmelzpunct der Bleizinnlegirungen nach THOMSON (*J. B.* 1847 u. 1848, 1040): PbSn 9,288, Schmelzp. 182°,2; $PbSn^2$ 8,688, Schmelzp. 182°,8; $PbSn^3$ 8,594, Schmelzp. 182°,8 (182°,5, RUDBERG); $PbSn^4$ 7,850, Schmelzp. 190°,0.

Spec. Gew. der Bleizinnlegirungen nach CROOKEWITT (*Specim. chim. de conjunct. chim. mett. Amstelodami* 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 394): $PbSn^3$ 9,025, PbSn 9,394, Pb^2Sn 9,966. — Die Legirung Pb^4Sn^3 hat nach POHL (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 402; *J. B.* 1850, 323) das spec. Gew. 9,6399 bei 15°, den Schmelzpunct 236°; vor dem Schmelzen bleibt sie längere Zeit breiartig; bei 170 bis 190° ist sie sehr spröde. — Pb^5Sn^7 hat das spec. Gew. 9,2773 bei 15°, den Schmelzpunct 184°,5, den Erstarrungspunct 181°,9 und ist bei 150 bis 178° spröde. POHL.

BOLLEY (*Dingl.* 162, 217; *J. B.* 1861, 279) theilt nach Versuchen von PILLICHODY die folgenden Zahlen für specifisches Gewicht und Schmelzpunct dieser Legirungen mit:

Pb^4Sn	10,5957	Schmelzp. 292°	Pb^3Sn^2	9,7971	Sch.-P. 246°	$PbSn^2$	8,7257	Sch.-P. 197°
Pb^3Sn	10,3311	„ 283°	Pb Sn	9,4330	„ 235°	$PbSn^3$	8,4087	„ 181°
Pb^2Sn	10,0520	„ 270°	Pb^2Sn^3	9,0377	„ 210°	$PbSn^4$	8,2347	„ 187°

Spec. Gew. dieser Legirungen bei 18° (spec. Gew. des Zinns = 7,30, des Bleis = 11,364) nach RICHE (*Compt. rend.* 55, 143; *J. B.* 1862, 111):

Pb^3Sn 10,491	Pb Sn 9,451	Pb Sn^2 8,766	Pb Sn^3 8,414	$PbSn^4$ 8,195
Pb^2Sn 10,110	Pb^2Sn^3 9,046	Pb^2Sn^5 8,565	Pb^2Sn^7 8,291	$PbSn^5$ 8,046

Bei der Mischung $PbSn^3$ tritt das Maximum der Contraction ein, und diese ist die einzige chemische Verbindung. RICHE.

MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 112) giebt nach Versuchen von LONG das spec. Gew. dieser Legirungen, wobei das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, spec. Gew. des Zinns bei 13° = 7,294, des Bleis bei 14° = 11,376, Sn = 116, Pb = 207,4: Pb^6Sn 10,815 bei 15°,6, Pb^4Sn 10,590 bei 14°,3, Pb^2Sn 10,080 bei 14°,8, PbSn 9,460 bei 15°,5, $PbSn^2$ 8,779 bei 17,2, $PbSn^4$ 8,188 bei 16°,0, $PbSn^6$ 7,927 bei 15°,2.

Vergl. H. KOPP: *Ueber die Modification der mittleren Eigenschaften etc.*, Frankfurt a. M. 1841, 41.

Die Legirung $PbSn^3$ hat nur einen Erstarrungspunct, bei 187°; die übrigen Legirungen zeigen außerdem noch einen höheren, und zwar $PbSn^{12}$ bei 210°; $PbSn^6$ bei 200°, $PbSn^4$ bei 190°, $PbSn^2$ bei 200°, PbSn bei 240°, Pb^2Sn bei 270° und Pb^3Sn bei 280°. RUDBERG.

Nach Dullo (*Deutsche illustr. Gewerbeztg.* 1865, Nr. 21; *J. B.* 1865, 767) schmilzt das Gemisch aus 140 Th. Blei und 155 Th. Zinn bei 190°, das aus 200 Th. Blei und 185 Th. Zinn bei 200°, das aus 200 Blei und 180 Zinn bei 210°, das aus 240 Blei und 150 Zinn bei 220°, das aus 207 Blei und 194 Zinn bei 180°, das aus 207 Blei und 291 Zinn (Pb^2Sn^5) bei 180°. Bei 180, 190, 200, 210, 220° fangen die ersten 5 Legirungen an, feste Theile auszuscheiden; bei 180° bleibt die Temperatur bis zum völligen Erstarren stationär.

32 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierstempliges Zinn.* — 5 Th. Zinn auf 1 Blei: *Dreistempliges Zinn.* Das gewöhnliche gesetzliche Verhältniß für Zinngefäße. — 4 Th. Zinn auf 1 Blei: *Fünfpfündiges Zinn.* — 3 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierpfündiges Zinn.* — 63 Th. Zinn auf 37 Blei: *Sickerloth.* — 2 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweistempliges* oder *dreipfündiges Zinn; schwaches Schnellloth* der Blechschmiede. — 1 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweipfündiges Zinn*; *gewöhnliches Schnellloth.* — 1 Th. Zinn auf 2 Th. Blei: *Starkes Schnellloth.*

Ueber die Zusammensetzung chinesischer Blei-Zinnlegirungen s. Braunschweiger (*N. Repert. Pharm.* 9, 72).

B. *Zinnoxydul-Bleioxyd.* — Eine kalische Bleioxydlösung wird von einer solchen von Zinnoxydul gefällt. Streng.

C. *Zinnsaures Bleioxyd.* — Ein Gemisch aus Blei und Zinn oxydirt sich beim Schmelzen an der Luft viel leichter, als jedes dieser Metalle für sich, Glauber (nach Volhard's Angabe, *J. pr. Chem.* [2] 2, 25), wegen der Affinität der 2 entstehenden Oxyde gegen einander; das Gemisch von 1 Th. Zinn mit 4 bis 5 Th. Blei verbrennt in der Glühhitze wie Kohle und brennt dann von selbst fort, gleich schlechtem Torf, unter Bildung blumenkohlförmiger Auswüchse. Berzelius. In der Legirung enthaltenes Platin erschwert die Verbrennung; Gold hindert sie nicht und scheint dabei in purpurnes Oxyd verwandelt zu werden. Fox (*J. Roy. Inst.* 1, 626). — Beim Vermischen von wässrigem zinns. Kali mit einem Bleisalz fällt nur wenig weißes zinns. Bleioxyd nieder; es scheint etwas löslich zu sein. Moberg. — Die durch Oxydation des Bleizinns erhaltene zinnische Bleiasche, oder bleiische Zinnasche, schmilzt für sich oder mit Kieselerde und Alkali zu einem weißen, undurchsichtigen *Schmelz* zusammen. *Zifferblätter* und anderes *weißes Email.*

D. *Antimon-Blei-Zinn.* — Antimonzinn wird durch Zusatz von Blei spröde. Chaudet. — Eine in Gent zu Zeugdruckformen verwendete Legirung hält nach C. Fischer (*J. pr. Chem.* 55, 192; *J. B.* 1852, 770) 46,81 Proc. Sn, 37,44 Pb, 15,75 Sb. — Drei Sorten englisches Letternmetall fand Varrentrapp (*Dingl.* 175, 38; *J. B.* 1865, 770) zusammengesetzt: a. 55 Proc. Pb, 22,7 Sb, 22,1 Sn; b. 61,3 Proc. Pb, 18,8 Sb, 20,2 Sn; c. 69,2 Proc. Pb, 19,5 Sb, 9,1 Sn, 1,7 Cu.

E. *Wismuth-Blei-Zinn.* — a. Rose's Legirung, 2 Th. Wismuth auf 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn, schmilzt bei 93°,75. Ermann (*Pogg.* 20, 283). Spec. Gew. bei 10° = 8,906. Kopp (*Ann. Pharm.* 93, 129; *J. B.* 1855, 45). — Dehnt sich beim Erstarren nicht aus, sondern erst unter dem Erstarrungspuncte, daher eine Glasröhre, mit der geschmolzenen Legirung gefüllt, der Länge nach platzt, wenn sie fast ganz abgekühlt ist. Marx (*Schw.* 58, 468). Dehnt sich von 0 bis 44° aus, zieht sich von 44 bis 69° zusammen und dehnt sich bei höherer Temperatur wieder aus. Ermann (*Pogg.* 9, 557). Dehnt sich von 0 bis 59° von 1 auf 1,0027 aus, zieht sich dann zusammen, so daß das Volum bei 82° wieder = 1 ist und bei 95° vor dem Schmelzen nur 0,9947 beträgt, dehnt sich dann beim Schmelzen zwischen 95 und 98° wieder aus, so daß das Volum bei 98° = 1,0101 ist. Kopp. — Ersetzt man das Blei durch Kadmium, so ändert sich der Schmelzpunct nur unerheblich. v. Hauer (*J. pr. Chem.* 94, 436; *J. B.* 1865, 236). — b. Newton's und d'Arcet's Legirung, 8 Th. Wismuth auf 5 Blei und 3 Zinn schmilzt bei 94°,5. — c. Lichtenberg's Legirung, 5 Th. Wismuth auf 2 Blei und 3 Zinn, schmilzt bei 91°,6. — d. 426 Th. (4 At.) Wismuth, 177 (3 At.) Zinn und 312 (3 At.) Blei schmilzt bei 99°. Döbereiner. — e. $PbSn^2Bi^2$ hat bei 20° das spec. Gew. 9,253 und schmilzt bei 95°, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 137), bei 145°. Person (*Compt. rend.* 23, 162; *J. B.* 1847 u. 1848, 73). — f. $PbSnBi^3$ schmilzt bei 96°, kühlt sich, fest geworden, bis 57° ruhig ab, dann wird das Thermometer stationär oder steigt selbst, das Gemisch dehnt sich aus und sprengt das aus Glas oder dünnem Metall bestehende Gefäß. Person (*Compt. rend.* 25, 444;

J. B. 1847 u. 1848, 83). — g. $PbSnBi^2$. — 120 Pfd. eines Gemisches von 3 Th. Zinn, 2 Blei und 5 Wismuth lieferten beim Erkalten ziemlich deutliche Krystalle, noch unter 100° schmelzbar, welche enthielten 15,76 Proc. Sn, 26,56 Pb, 57,68 Bi (Rechn. 15,84, 27,78, 56,38). LÖBELL (*J. pr. Chem.* 26, 511). — h. Eine Legirung von 50 Th. Schnellloth ($PbSn^3$) und 50 Th. Wismuth schmilzt bei 92 bis 93°. v. HAUER (*J. pr. Chem.* 94, 436; *J. B.* 1865, 236). — i. Das Gemisch aus 2 Th. Zinn, 4 Blei und 8 Wismuth schmilzt bei nahe 70° (*Sill. am. J.* [2] 30, 272; *J. B.* 1860, 684). — j. 6 Th. Wismuth, 3 Zinn und 13 Blei ist fast so leichtflüssig wie a, aber bei bedeutender Härte nicht brüchig. v. BIBRA (*Polyt. Centralbl.* 1857, 888; *J. B.* 1857, 622). — k. Eine leichtflüssige Legirung für Zeugdruckformen hält nach LENSSEN (*J. pr. Chem.* 85, 98; *J. B.* 1862, 657) 10,15 Proc. Bi, 57,23 Sn, 31,15 Pb. — l. *Wismuthloth.* — 1 bis 4 Th. Zinn, 1 bis 4 Blei, 1 Wismuth. — m. Metall zum Abklatschen der Perrotinedruckformen: gleiche Theile der 3 Metalle. — n. $PbSn^2Bi$ hat das spec. Gew. 9,194 bei 11° und schmilzt bei 120°. REGNAULT.

Nach welchen Verhältnissen auch die 3 Metalle gemischt sind, so zeigen sie einen fixen Erstarrungspunct bei 98°, und außerdem zwei höhere, bewegliche. RUDBERG.

Nach DULLO (*Deutsche illustr. Gewerbeztg.* 1865, Nr. 21; *J. B.* 1865, 767) schmilzt die Legirung von:

120 Th. Blei,	140 Th. Zinn,	120 Th. Wismuth	bei 130°	und erstarrt bei 112°
145 „ „	145 „ „	100 „ „	„ 140°	„ „ „ 129°
150 „ „	150 „ „	75 „ „	„ 150°	„ „ „ 135°
150 „ „	150 „ „	50 „ „	„ 160°	„ „ „ 150°
170 „ „	180 „ „	35 „ „	„ 170°	„ „ „ 163°
210 „ „	190 „ „	30 „ „	„ 180°	„ „ „ 165°

Die vierte Legirung der Reihe ist annähernd $PbSn^6Bi$ und erstarrt beim allmählichen Erstarren homogen. DULLO. — Kalium zu den leichtflüssigen Gemischen gefügt, erhöht deren Schmelzpunct. H. DAVY.

F. *Blei-Zinn-Wismuth-Antimon.* — a. *Queens Metal:* 9 Th. Blei, 1 Zinn, 1 Wismuth, 1 Antimon. BOLLEY (*Dingl.* 129, 438). — b. Metall zum Abklatschen von Perrotinedruckformen: 48 Th. Blei, 32,5 Zinn, 9 Wismuth, 10,5 Antimon. BOLLEY.

G. *Blei-Zinn-Zink.* — Nur das Gemisch $ZnSn^9Pb^2$ zeigt nur Einen Erstarrungspunct, und zwar bei 168°; bei andern Verhältnissen zeigen sich noch zwei höhere Erstarrungspuncte, b und c. A. u. L. SVANBERG (*Pogg.* 26, 280).

Atome						Atome					
Zn	Sn	Pb	a.	b.	c.	Zn	Sn	Pb	a.	b.	c.
3	11	2	168		182	1	12	3	168	172	
1	6	1	168	171	204	1	18	4	168	172	178
1	8	1	168	178	183	1	21	6	168		175
1	9	2	168			1	33	10	168		178
1	12	2	168		178						

Vergl. auch RUDBERG (*Pogg.* 71, 460; *J. B.* 1847 u. 1848, 72). — Ueber technische Eigenschaften der Blei-Zinn-Zinklegirungen s. GUETTIER (*Moniteur industr.* 1848, Nr. 1255 bis 1258 u. 1261 bis 1268; *Dingl.* 114, 196). SLATER (*Chem. Gaz.* 1858, 296; *J. B.* 1858, 647).

H. *Blei-Zinn-Kadmium.* — Ueber eine leicht schmelzbare, zähe und hämmerbare Legirung aus 1 Th. Blei, 2 Zinn, 1 Kadmium s. WOOD (*Franklin Journ.* 40, 125; *Rep. chim. appl.* 2, 312).

I. *Blei-Zinn-Kadmium-Wismuth.* — a. Aus 8 Th. Blei, 15 Wismuth, 4 Zinn, 3 Kadmium. Man trägt die Metalle in der genannten Reihenfolge in einen vorsichtig erhitzten Tiegel. Die Legirung ist fast silberweiß, nimmt schöne Politur an, hält sich in trockner Luft. Spec. Gew. 9,4. Erweicht bei 55 bis 60° und ist bei etwas über 60° völlig flüssig. Beim Erkalten dehnt sie sich etwas aus. LIPOWITZ (*Dingl.* 158, 376; *J. B.* 1860, 684). Schmilzt sehr nahe bei 65°,5, WOOD, bei 70°. v. HAUER. — b. Aus 4 Th. Blei, 2 Zinn, 1 bis 2 Kadmium, 7 bis 8 Wismuth. Schmilzt zwischen 65°,5 und 71°. WOOD (*Sill. am. J.* [2] 30, 271; *J. B.* 1860, 684). — c. Aus 2 Th. Blei, 1 Zinn, 1 Kadmium, 4 Wismuth. Schmilzt sehr nahe bei

65°,5. Wood (*Dingl.* 164, 108; *J. B.* 1862, 113). — d. Aus 11 Th. Blei, 3 Zinn, 2 Kadmium, 16 Wismuth. Schmilzt bei 76°,5. v. Hauer (*J. pr. Chem.* 94, 436; *J. B.* 1865, 236). — e. $PbSnCdBi^2$. Spec. Gew. 9,765. Schmelzpunct 68°,5. v. Hauer. — f. $Pb^2Sn^2CdBi^4$. Spec. Gew. 9,784. Schmelzpunct 68°,5. v. Hauer. — g. $Pb^4Sn^4Cd^3Bi^8$. Spec. Gew. 9,725. Schmelzpunct 67°,5. v. Hauer. — h. $Pb^5Sn^5Cd^4Bi^{10}$. Spec. Gew. 9,685. Schmelzpunct 65°,5. v. Hauer. — i. Versetzt man die Rose'sche Legirung mit 8 bis 10 Proc. Kadmium, so sinkt der Schmelzpunct von 93°,75 auf 75°. v. Hauer.

Blei und Thallium.

A. *Blei-Thallium.* $PbTl^2$. — Sehr weich, von Bleifarbe, nicht krystallisch, haftet äußerst fest am Tiegel. Erstarrt über 250°. Verdünnte Schwefelsäure greift nur das Thallium an, unter Wasserstoffentwicklung. Carstanjen (*J. pr. Chem.* 102, 83; *J. B.* 1867, 278). Bleisalze, mit Ausnahme von Bleiessig, werden von Dreifach-Chlor- und -Bromthalliumammonium nicht gefällt. Nicklès (*J. Pharm.* [4] 2, 219; *J. B.* 1865, 714).

B. *Kieselsaures Bleioxyd-Thalliumoxydul.* — *Thalliumglas.* — Ein aus 300 Th. Sand, 200 Mennige und 335 kohlens. Thalliumoxydul gebildeter Fluß schmilzt leicht und giebt ein homogenes gelbes Glas von 4,235 spec. Gew. und dem Brechungsindex 1,71 für gelbes Licht. Durch Abänderung der Verhältnisse lassen sich Gläser erhalten, deren spec. Gew. bis 5,625 und deren Brechungsindex bis 1,965 steigt, und die alle gelblich sind. Lamy (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 164; *J. B.* 1866, 865). Nach späteren Beobachtungen von Lamy, welche Schrötter (*Wien. Akad. Anz.* 1867, 137; *J. B.* 1867, 921) mittheilt, beruht die gelbe Färbung auf einem geringen Oxydgehalt. Mit schwefels. Thalliumoxydul wird das Glas farblos erhalten.

C. *Blei-Thallium-Wismuth.* — Eine Legirung von 6 Th. Blei, 1 Thallium, 6 Wismuth ist stark glänzend, etwas krystallisch, etwas härter als die Legirung aus Kadmium, Thallium und Wismuth (III, 199). Erstarrt bei 130°. Carstanjen.

Fernere Verbindungen des Bleis.

Mit den meisten folgenden Metallen.

ACHT UND DREISSIGSTES KAPITEL.

EISEN.

Bergman. De analysi ferri. *Opusc.* 3, 1.
Thénard. Oxyde des Eisens. *Ann. Chim.* 56, 59; *N. Gehl.* 3, 643.
Bucholz. Eisenoxyde. *N. Gehl.* 3, 696.
Gay-Lussac. Eisenoxyde. *Ann. Chim.* 80, 163; *Gilb.* 42, 265. — *Ann. Chim. Phys.* 1, 33.
Berzelius. Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Sauerstoff. *Gilb.* 37, 296; 42, 277. — *Ann. Chim. Phys.* 5, 149; *N. Tr.* 2, 2, 359. — *Pogg.* 7, 393.
Rinmann. *Geschichte d. Eisens u. seine Anwendung*, übers. v. Georgi, Berlin 1785.
Karsten. *Handbuch der Eisenhüttenkunde*, Halle 1816. — *System der Metallurgie* 1831 bis 1832, 4.
Goldenberg, Fuchs u. Worms de Romilly, Martelet. *Rapports du jury internat. de l'expos. univ. de 1867*, Paris 1868, 5, 292, 483, 546.

Technische Literatur des Eisens, zusammengestellt in: *Schubarth's Repert. d. techn. Literatur*, Berlin 1856 (1823 bis 1853 umfassend); und neue Folge, Berlin 1870 (1854 bis 1868 umfassend); *F. Schotte's Repert. d. techn. Literatur*, Leipzig 1869 bis 1870.

Passives Eisen: Wenzel. *Lehre d. Verwandtschaft d. Körper* 108, Note. — Wetzlar. *Schw.* 50, 470; 51, 88 u. 129; *Pogg.* 73, 417. — Keir. *Phil. Trans.* 80, 359. — Braconnot. *Ann. Chim. Phys.* 52, 286. — Daniell. *Phil. Trans.* 1836, 111. — Fechner. *Lehrb. d. Galvanismus* 416. — De la Rive. *Ann. Chim. Phys.* 37, 225. — Herschel. *Ann. Chim. Phys.* 54, 87. — Faraday. *Phil. Mag. J.* 1836, 2, 57 u. 122. — *Das.* 10, 175. — Schönbein. *Pogg.* 37, 390 u. 590; 38, 404 u. 492; 39, 137, 342 u. 352; 40, 193; 41, 41; 43, 1 u. 17; 51, 390. — *Phil. Mag. J.* 13, 256. — Mousson. *Pogg.* 39, 330. — L. Gmelin. *Handb. d. Chemie*, 4. Aufl., 1, 318. — Beetz. *Pogg.* 62, 234; 63, 415; 67, 186. — Ohm. *Pogg.* 63, 389. — Rollmann. *Pogg.* 73, 406. — Phillips. *Phil. Mag.* [3] 33, 509. — Wöhler. *Ann. Pharm.* 82, 248. — Heldt. *J. pr. Chem.* 90, 297. — Scheurer-Kestner. *Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 330. — Ordway. *Sill. am. J.* [2] 40, 324. — Schönn. *Pharm. Centralhalle* 1870, 318.

Ferrum. Mars. — Durch Meteoreisenfälle haben wohl die Menschen die erste Bekanntschaft mit dem Eisen gemacht und dasselbe zuerst zu schneidenden Instrumenten verarbeitet, wie noch Ross in diesem Jahrhundert (1819) bei den Eskimos Instrumente aus Meteoreisen vorfand. Die Darstellung des Eisens aus seinen Erzen wurde für den Kreis der älteren Bevölkerung des Mittelmeers (Semiten, Griechen etc.) zuerst im armenischen Hochlande erfunden, wo große Massen von Magneteisen noch jetzt zu Tage stehen. Im Norden Europas wurde unabhängig davon die Darstellung des Eisens aus Sumpferzen schon sehr früh betrieben. Auch die Bevölkerung Afrikas, wo noch jetzt Neger und Kaffern ihr Schmiedeeisen sich selbst erzeugen, scheint diese Erfindung selbständig gemacht zu haben. Die Bewohner der neuen Welt kannten den Gebrauch des Eisens nicht. Gußeisen und Hohöfen sind eine deutsche Erfindung des 16. Jahrhunderts.

Vorkommen. Das am meisten verbreitete schwere Metall; selten gediegen, theils in Meteormassen (s. *Rammelsberg's Handbuch d. Mineralchemie*, Leipzig 1860), theils tellurisch. Das über Vorkommen von tellurischem Eisen bis 1858 Bekannte findet sich zusammengestellt bei Reuss (*Wien. Akad. Ber.* 25, 541; *J. B.* 1858, 677); später ist metallisches Eisen bei Knoxville (Tennessee), Genth (*Sill. am. J.* [2], 28, 246; *J. B.* 1859, 769); in Californien, Kromayer (*Arch. Pharm.* [2] 110, 11; *J. B.* 1862, 706) gefunden. Vgl. Seebach (*Zeitschr. d. Deutschen geol. Ges.* 12, 189). — Als Eisenoxydoxydul; als Eisenoxyd und Oxydhydrat; als Eisenchlorür, kohlens., bors., phosphors., schwefels., kiesels., titans., wolframs., tantals., arsens. und oxals. Oxydul oder Oxyd; als Oxydul mit Thonerde oder Chromoxyd verbunden; als Schwefeleisen für sich und mit anderen Schwefelmetallen verbunden im Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Arsenkies und Sternbergit; als Arseneisen; endlich noch in geringer Menge in sehr vielen Mineralien. — Ein wesentlicher Bestandtheil der grünen Organe der höher organisirten Gewächse, welche bei Abwesenheit von Eisen keine normalen Chlorophyllkörner auszubilden vermögen (*A. Mayer's Agrikulturchemie*, Heidelberg 1871, 1, 263). — Im Blut der Wirbelthiere als wesentlicher Bestandtheil des Hämoglobins (VII, 2320).

Darstellung. A. *Hüttenmäßige.* Zur Gewinnung von Eisen dienen Erze, welche Eisenoxydoxydul, Eisenoxyd, Oxydhydrat oder kohlens. Eisenoxydul halten, letztere nachdem sie zur Entfernung von Wasser, Kohlensäure und einem Theil des Schwefels geröstet und dadurch zugleich aufgelockert sind. Es dienen dazu ferner schlackenbildende Zuschläge, je nach der Natur der Gangart des Eisenerzes vorwiegend kalkhaltig oder kieselsäurehaltig, und häufig ganz oder theilweise ersetzbar durch *Gattiren* der Erze, d. h. durch Vermischen kalkhaltiger Eisenerze mit thonerde- oder kieselsäurehaltigen. Diese Materialien werden zerkleinert, zusammen mit Holzkohle, Koks oder Steinkohle in hohen Schachtöfen, den *Eisenhohöfen*, geschichtet

und mit Hülfe eines Gebläsefeuers erhitzt, während man durch die obere Oeffnung des Hohofens abwechselnd Beschickung und Brennmaterial nachfüllt. Die herabsinkenden Materialien gelangen zunächst in einen durch aufsteigende Gase erhitzten Raum, dann in die Reductionszone, in welcher Kohlenoxyd und andere reducirende Gase metallisches Eisen ausscheiden, welches sich in der Kohlungs- und Schmelzzone in Kohlenstoffeisen verwandelt. Indem hierbei die übrigen Bestandtheile zu einem Silikat zusammenschmelzen, entsteht die Hohofenschlacke, welche das reducirte Eisen einhüllt und seine Vereinigung zu geschmolzenen Massen befördert. Demnach sammelt sich am Boden des Gestellraums eine schwere Eisenschicht und eine leichtere Schlackenschicht, welche beide man von Zeit zu Zeit ausfließen läßt und von einander trennt.

Das im Hohofenproceß erblasene Roheisen ist entweder, bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur des Ofens und leicht schmelzbaren Erzen, weißes Roheisen, oder bei stärkerer Hitze und strengflüssigen Erzen graues Roheisen. Alles Roheisen hält Kohle, 2 bis 5,5 Proc. betragend, auch hält es meistens Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium und kleine Mengen anderer Metalle.

B. *Darstellung von reinem Eisen.* 1. Durch Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoff. Vgl. Thibergier (*J. Pharm.* [3] 8, 132); Soubeiran u. Dublanc (*Ebendas.* [3] 4, 187); Gaultier de Claubry über Burin Dubuisson's Verfahren (*Bull. Soc. d'encour.* 1858, 633; *Chem. Centr.* 1859, 215). Ferner: Luca (*Compt. rend.* 51, 333; 52, 202). Deschamps (*J. Pharm.* [3] 38, 250). Dusort (*ebendas.* [3] 39, 415). Wöhler (*Ann. Pharm.* 94, 125; 95, 192; *J. B.* 1855, 400) verwendet das durch Glühen von 1 Th. Eisenvitriol mit 2 bis 3 Th. Kochsalz in bedecktem hessischem Tiegel erhaltene und durch Ausziehen mit Wasser gereinigte krystallische Eisenoxyd. — Nach Matthiessen u. Prus-Szczepamnovski (*Chem. News* 20, 501; *Chem. Centr.* 1870, 128) erhält man ein schwefelfreies Eisen, wenn man Eisenvitriol und entwässertes schwefels. Natron zu gleichen Theilen im Platintiegel rothglüht, so lange sich schweflige Säure entwickelt, das durch Ausziehen mit Wasser und sorgfältiges Auswaschen erhaltene fein vertheilte krystallische Eisenoxyd im Platintiegel mit reinem Wasserstoff reducirt, den Eisenschwamm zu einem Regulus preßt und im Kalktiegel mittelst eines Knallgasgebläses schmilzt. Auch die Materialien sind durch besondere Operationen zu reinigen. Siehe Matthiessen u. Szczepamnovski (*Chem. News* 18, 114; *J. B.* 1868, 257). — 2. Durch Reduction von Eisenchlorür im Wasserstoffstrome. Peligot (*Compt. rend.* 19, 670). — 3. Durch Erhitzen von getrocknetem oxals. Eisenoxydul in Wasserstoff bis zum sichtbaren Glühen. Wöhler (*Ann. Pharm.* 95, 192, *J. B.* 1855, 400). Guicciardi (*Rép. chim. appl.* 2, 126). — 4. Durch Reduction einer gesättigten Lösung von 2 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Salmiak mittelst des aus 3 bis 4 12-quadratzölligen Daniell'schen Elementen erzeugten Stromes und zwar so, dass der +Pol aus Eisen besteht und durch eine Membran von dem —Pol geschieden ist. Böttger (*Versuche f. chem. u. phys. Vorles.*, Frankf. 1846, 17). Vgl. Stickstoffeisen. S. auch Klein (*Bull. Soc. d'encour.* 1868, 286). Jacobi (*ebendas.*). Varrentrapp (*Dingl.* 187, 152). Stammer (*ebendas.* 190, 116, 256). Lenz (*N. Petersb. Acad. Bull.* 14, 337). — 5. Durch Glühen von oxals. Eisenoxydul mit trocknem Ferrocyankalium und kohlens. Kali und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Zängerle (*N. Rep. Pharm.* 6, 27). Engelhardt (*Zeitschr. Chem.* 1861, 238; *J. B.* 1861, 281). — 6. Durch mäßiges, nicht über den Schmelzpunct des Bleis gehendes Erhitzen von Stickstoffeisen in Wasserstoff. Stahlschmidt (*Pogg.* 125, 37; *J. B.* 1865, 255). — 7. Durch Erhitzen von Roheisen in einem Aetzkalktiegel

mittelst der Knallgasflamme und schließliches Verstärken des Sauerstoffstromes zur Oxydation der fremden Bestandtheile, welche dann von dem Tiegel eingesogen werden. TROOST (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 250; *J. B.* 1867, 895). — 8. Durch Reduction von Eisenchlorür mittelst dampfförmigen Zinks. POUMARÈDE (*Compt. rend.* 29, 518; *Chem. Centr.* 1850, 24). — 9. Durch Schmelzen von Eisenfeile mit 1/4 Hammerschlag unter einer Decke von metallfreiem Glase in einem verkitteten Tiegel. BROLING.

Eigenschaften. Das nach (2) dargestellte Eisen krystallisirt in glänzenden Oktaedern, PELIGOT, das nach (8) in Dendriten, manchmal in hohlen Tetraedern. Die übrigen Angaben über krystallisches Eisen beziehen sich auf Stab- und Gußeisen, vgl. Kohlenstoffeisen. Ueber die krystallische Structur des Meteoreisens s. BEINERT (*Der Meteorit von Braunau*, Breslau 1848). GLOCKER (*Pogg.* 73, 322). NEUMANN (*Jahrb. Min.* 1848, 825). HAIDINGER (*Dessen Ber.* 3, 302, 378; *Wien. Akad. Ber.* 15, 354). PRESTEL (*Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst.* 5, 866). — Silberweiß, in hohem Grade politurfähig. Das nach (1) bei niedriger Temperatur reducirte Eisen ist ein schwarzes Pulver und im hohen Grade pyrophorisch; in höherer Temperatur reducirt ist es grauweiß und nicht pyrophorisch, MAGNUS (s. auch I, 2, 10); auch pyrophorisches Eisen verliert seine Selbstentzündlichkeit bei zwölfstündigem Verweilen in Wasserstoff. SIEWERT. Durch Wasserstoff reducirtes pulvriges Eisen leitet nicht die Elektricität. HIGGINS u. DRAPER (*N. Edinb. Phil. J.* 14, 315). Das Eisen ist von allen ductilen Metallen das härteste, CALVERT u. JOHNSON (*Dingl.* 152, 129), und nächst Kobalt und Nickel das zäheste; lässt sich nicht in sehr dünne Platten ausbreiten, aber zu sehr feinem Drath ziehen. Das nach (6) dargestellte ist so weich, daß es selbst in dicken Stücken mit dem Messer geschnitten werden kann. Galvanisch niedergeschlagenes Eisen ist hellgrau [nach (4) sehr spröde, BÖTTGER], von der Härte 5,5 und hält je nach der Dicke des Niederschlags etwa 20 bis 97 Volumen Gas (Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf). Beim Glühen im Vacuum wird es weiß wie Platin, die Härte sinkt bis 4,5, es wird zäher und rostet schnell, sowohl an der Luft, als in ausgekochtem Wasser. Geglüht und ungeglüht verhält es sich elektrisch verschieden. LENZ. Das nach (8) erhaltene ist so rein, dass es mit verdünnter Schwefelsäure kaum Wasserstoff entwickelt. — Reinstes weiches Stabeisen, nur eine Spur Kohle haltend, zeigt 7,79 spec. Gew., KARSTEN, gewöhnliches Stabeisen 7,788, BRISSON; das nach (7) dargestellte 6,03, STAHLSCHMIDT, nach (8) 7,84, POUMARÈDE, nach (9) 7,844. BROLING. — Wird in der Rothglühhitze weicher und zäher; läßt sich in der Weißglühhitze zusammenschweißen; zerbröckelt bei einer über den Schweißpunct gehenden Hitze unter dem Hammer, und schmilzt nicht im Ofenfeuer, SCHAFHÄUTL, nach POUILLET bei 1550°, nach DANIELL bei 1587°, nach MORVEAU bei 6346° oder 175° Wedgw., nach MACKENZIE bei 158° Wedwg. Verdampft in einer noch höheren Temperatur, wie sie sowohl durch den HARE'schen Deflagrator, als durch das Verbrennen des Eisens in Sauerstoff hervorgebracht wird. Leitet man den elektrischen Strom des Deflagrators mittelst Kohlenspitzen durch Eisen, welches sich im Vacuum befindet, so entsteht Eisendampf, welcher beim Hinzulassen von Luft mit einem Blitze verbrennt, unter Absatz eines gelben Ueberzugs an das Glas. HARE. — Wird vom Magnete gezogen; lässt sich leicht attractorisch machen, verliert jedoch diese Eigenschaft um so schneller wieder, je freier es von Kohlenstoff ist. Vgl. auch Stabeisen.

Das Eisen ist 2- und 4-werthig. — Atomgewicht = 56. Svanberg u. Norlin (*Ann. Pharm.* 50, 432) fanden in 7 Versuchen, wo eine bekannte Menge Eisen durch Salpetersäure zu Oxyd oxydirt wurde, im Mittel 55,97; in 7 andern, wo Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt wurde, im Mittel 56,09. Berzelius (*Ann. Pharm.* 50, 442) fand durch Oxydation von Eisen mit Salpetersäure im Platintiegel im Mittel von 2 Versuchen 56,04. Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 33, 1) reducirten Eisenoxyd durch Wasserstoff und fanden im Mittel von 8 Versuchen 56,02. Maumené (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 380) löste reinen Eisendraht in Salpetersäure, schlug mit Ammoniak nieder und wog das Oxyd. Er fand im Mittel von 6 Versuchen 56,0. Durch Bestimmung des Chlorgehalts im Eisenchlorid fand Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 3) im Mittel von 2 Versuchen 56,2, mit Eisenchlorür erhielt Er 55,98. Frühere Versuche hatten ergeben 54,27 Berzelius (*Gilb. Ann.* 7, 313); 56,6 Gay-Lussac (*Ann. Chim.* 80, 163); 55.96 Davy (*Phil. Trans.* 102, 181); 54,25 Magnus (*Pogg.* 3, 84); 55,6 Stromeyer (*Pogg.* 6, 473); 51,4 Capitaine (*Ann. Chim. Phys.* 2, 126); 55,47 Wackenroder (*Arch. Pharm.* 35, 279; 36, 22).

Verbindungen des Eisens.

Eisen und Sauerstoff.

1. Derbes Eisen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; durch Zersetzung des Eisenoxyds mit Wasserstoff bei niedriger Temperatur dargestellt und nach völligem Erkalten in Wasserstoff der Luft dargeboten, entzündet es sich schnell und verbrennt zu Oxyd. Magnus (*Pogg.* 3, 81; 6, 509). Vgl. I, 2, 10 und Stromeyer (*Pogg.* 6, 471). Das in der Glühhitze durch Wasserstoff reducirte Eisen entzündet sich erst etwas unter der Glühhitze.

2. Das zusammenhängende, an der Luft bis zum Glühen erhitzte Eisen bedeckt sich ohne Feuerentwicklung mit Eisenoxydoxydul, *Hammerschlag*, welches bei längerem Glühen allmählich zu Oxyd wird. Die gelbe, dann rothe, blaue und zuletzt graue Farbe, mit welcher sich das blanke Eisen beim Anlassen überzieht, ist von sehr zarten Lagen Oxydoxyduls, die das Licht mehr oder weniger durchlassen, abzuleiten. Newton's gefärbte Ringe.

3. An der Luft oder in Sauerstoff bis zum Weißglühen erhitzt, verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen zu Oxydoxydul; die Verbrennung hört in der Luft bald auf, setzt sich aber bei dünnen Eisenmassen im Sauerstoffgas fort (Vgl. I, 2, 15), und die dadurch entwickelte hohe Hitze bewirkt die Verdampfung eines Theils des Eisens, welches dann zu Oxyd verbrennt. Auch in der Luft brennt eine bis zum funkensprühenden Verbrennen (Schweißen) erhitzte Eisenstange fort, wenn man entweder die Luft des Gebläses mit Heftigkeit darauf leitet, oder wenn man sie rasch im Kreise bewegt. Addams (*Phil. Mag. J.* 11, 407 u. 446; *J. pr. Chem.* 12, 317); Boekley, Stratingh (*N. Br. Arch.* 22, 305); Darcet (*Pogg.* 31, 496). Beim Feuerschlagen mit Stahl und Stein werden Stahltheile durch die Reibung am Stein abgetrennt und so stark erhitzt, daß sie an der Luft lebhaft verbrennen und ihre Entzündung dem Zunder mittheilen. Daher giebt nach H. Davy (*Gilb.* 17, 446) ein Feuerzeug im luftleeren Raum nur sehr schwache Funken, von leuchtenden Steinstückchen herrührend; nach Demselben entzündet sich das Eisen in sehr dünnen Theilchen noch weit unter dem Glühpuncte. Feines Eisenpulver, welches einem Magneten anhängt, geräth an einer Flamme ins Glühen und verbrennt auch nach Entfernung der Flamme durch die ganze Masse zu Oxydoxydul, welches sich auch vom Magnete entfernt polarmagnetisch zeigt. Bley (*Arch. Pharm.* [2] 93, 24). Magnus (*N. Repert. Pharm.* 7, 472; *J. B.* 1858, 191).

4. Mit einer dünnen Lage Wasser bedeckt und der Luft dargeboten, verwandelt sich das Eisen in Oxydhydrat, indem es den vom Wasser

absorbirten Sauerstoff der Luft aufnimmt und sich als Oxyd mit einem Theil des Wassers vereinigt. Der so erzeugte Eisenrost hält Ammoniak, falls man nicht die Luft, bevor sie mit dem rostenden Eisen in Berührung kam, durch conc. Schwefelsäure leitete; eine Neubildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der vom Wasser absorbirten Luft findet beim Rosten des Eisens nicht statt (*Liebig's Chemie in Anwendung auf Agrikultur*, Braunschweig 1862, 1, 307). Hält das Wasser, in welchem das Eisen rostet, Kochsalz und Salmiak, so entweicht Ammoniak, durch das sich bildende Eisenoxyd ausgetrieben. Levoir (*J. pr. Chem.* 84, 327). — Befindet sich das Eisen unter einer höheren Schicht der Luft dargebotenen Wassers, wo also der Zutritt des Sauerstoffs durch das Wasser langsamer erfolgt, so bildet sich schwarzes Oxydoxydulhydrat. Hall. Wöhler. — Das Eisen hält sich an feuchter Luft, falls sich kein Wasser darauf niederschlägt, z. B. unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, in welcher sich zugleich ein Stück angelaufenes Blei befindet, auf welches allein sich das Wasser absetzt. Hat jedoch das Eisen Risse, die mit Hammerschlag gefüllt sind, so schlägt sich auch auf diese das Wasser nieder und von hier aus erfolgt das Rosten. Auch wenn die feuchte Luft kleine Mengen von Schwefelwasserstoff (welcher zuerst Schwefeleisen, dann schwefels. Eisenoxydul bildet), Chlor, Salzsäure oder Essigsäure hält, rostet das Eisen bald; aber Kohlensäure und Ammoniak haben keinen Einfluß. v. Bonsdorff (*Pogg.* 42, 332). Nach Calvert (*Compt. rend.* 70, 453) rostet Eisen am leichtesten in einem Gemisch von feuchter Kohlensäure und Sauerstoff, nicht wenn das Gasgemisch trocken oder die Gase einzeln feucht angewandt werden, auch nicht in einem feuchten oder trocknen Gemisch von Sauerstoff und Ammoniak. — Unter Wasser, welches kleine Mengen alkalischer Stoffe hält, rostet das Eisen an der Luft nicht. Unter wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron bleibt es Monate lang blank. Sättigt man Wasser bei 22° mit Kalihydrat, so reicht 1 Maß dieser Lösung hin, um 2000 Maß Wasser diese schützende Eigenschaft zu ertheilen; bei der doppelten Menge Wasser oder nach dem Sättigen mit Kohlensäure rostet das Eisen unter demselben. 1 Maß einer gesättigten Lösung von kohlens. Natron kann mit 54 Maß Wasser verdünnt werden; aber bei 59 Maß Wasser rostet das darin befindliche Eisen. 1 Maß gesättigte Boraxlösung darf höchstens mit 6 M. Wasser verdünnt werden und 1 M. Kalkwasser höchstens mit 3 M., wenn das Eisen darunter nicht rosten soll. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305). Schon lange vor Payen zeigte Wetzlar (*Schw.* 49, 484), daß Eisen unter selbst sehr verdünntem Ammoniak und Kali nicht rostet und unter gesättigten Lösungen von schwefels. und salpeters. Kali langsamer, als unter reinem Wasser, sofern nach ihm diese Flüssigkeiten weniger Luft absorbirt enthalten. Auch hatte Hall (*N. Quart J. of Sc.* 3, 262; *Pogg.* 14, 145) gefunden, daß Eisen unter Wasser, in welches Kalk oder Bittererde geworfen wurde, und selbst in einem Gemisch von 1 Th. Kalkwasser mit 4 Th. Wasser nicht rostet. — Blankes Eisen, zur Hälfte in Sauerstoff stehend, zur Hälfte in Wasser, welches durch Alkalihydrate, gesättigte oder halbgesättigte kohlens. Alkalien schwach alkalisch gemacht ist, rostet nicht im Verlauf von mehreren Monaten. Calvert (*Compt. rend.* 70, 455). — Das Eisen rostet um so langsamer, je glatter seine Oberfläche; der Rost erzeugt sich vorzüglich in den Rissen. Das reinste Eisen rostet am schnellsten; langsamer das harte kohlenstoffreichere Stabeisen; hierauf folgt weicher, dann harter Stahl; hierauf weiches, dann hartes Gußeisen. Schwefelgehalt im Eisen befördert das Rosten, Phosphorgehalt scheint es zu erschweren. Unter dem lockeren Eisenoxydhydrat bildet sich eine fester am Eisen hängende dünne schwarze Haut [von Oxydoxydul?]. Durch Berührung mit Zink wird das Eisen nur so lange vor dem Rosten unter Wasser geschützt, als sich das Zink noch nicht mit einer Oxydhaut bedeckt hat. Zinn beschleunigt durch seine Berührung das Rosten des Eisens. Mor. Meyer (*J. techn. Chem.* 10, 833). Ueber das Rosten einer Wasserleitung von Gußeisen s. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 63, 405). — In Berührung mit einer großen Oberfläche von Eisen verliert unreines Wasser den Gehalt an organischer Substanz fast vollständig. Medlock (*Phil. Mag.* [4] 15, 48; *J. B.* 1857, 643). Metallisches Eisen verhindert die Fäulniß des Wassers. Runge (*Dingl.* 196, 171; *Chem. Centr.* 1870, 310). — 1 Quadratmeter Eisen giebt in einem Monat an 100 Liter Meerwasser 27,37 Grm. ab, 1 Quadratmeter Stahl 29,16, 1 Quadratmeter verzinktes Eisen 1,12. In der See ist die Wirkung wegen der mechanischen Angriffe weit inten-

siver. CALVERT u. JOHNSON (*Chem. News* 11, 171; *J. B.* 1865, 773). — Ueber Conservirung des Eisens im Seewasser und süßem Wasser s. BECQUEREL (*Compt. rend.* 59, 15, 718). — Ueber die Oxydation des Eisens unter dem Einfluß von Salzlösungen und namentlich von Harn s. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, 506).

5. Glühendes Eisen mit Wasserdämpfen in Berührung verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoff in kleine Oktaeder von Oxydoxydul, FeO,Fe^2O^3. GAY-LUSSAC. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 1, 33). Auch bei längerer Einwirkung des Wasserdampfes entsteht kein höheres Oxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 346). — Nach STROMEYER (*Pogg.* 9, 475) nimmt das Eisen verschieden viel Sauerstoff auf, um so mehr, je höher die Temperatur, und je länger der Wasserdampf einwirkt. — Diese Zersetzung des Wassers beginnt bei 150°, allein erreicht hier sehr langsam ihre Grenze; bei 200° wird die Grenze nach mehrtägigem Erhitzen erreicht, bei 360° nach einigen Stunden, bei 860° in weniger als einer Stunde, und nahe dem Schmelzpuncte des Eisens wird die Spannung des Wasserstoffs schon nach einigen Minuten constant. Ist die Temperatur des in der Retorte enthaltenen Wassers 0°, die Spannung des Wasserdampfs folglich 4,6 Mm., so beträgt die Spannung des trocknen Wasserstoffs für die Temperatur des Eisens:

200°	265°	360°	440°	860°	1040°	1600°
95,5	64,2	40,4	25,8	12,8	9,2	5,1 Mm.

Je höher also das Eisen erhitzt wird, um so weniger Wasser zersetzt es. Die Quantität des Eisens hat auf die Dissociationsspannung keinen Einfluß. Der Gleichgewichtszustand ist bei constanter Temperatur derselbe, ob Wasserdampf auf Eisen oder Wasserstoff auf Eisenoxydoxydul einwirkt. DEVILLE (*Compt. rend.* 70, 1105; 71, 30; *Chem. Centr.* 1870, 385, 648). Vgl. auch W. MÜLLER (*Pogg.* 129, 159; 133, 336; *J. B.* 1866, 100; 1868, 134).

6. Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft zersetzt das Eisen das Wasser nicht, außer in Berührung mit elektronegativern Stoffen, wie mit gebildetem Eisenoxyd, mit Quecksilber; in diesem Falle sowohl, als beim Erhitzen bis zu 50 oder 60° zeigt sich eine schwache Wasserstoffentwicklung und scheint sich Eisenoxydoxydul zu erzeugen. HALL (*Quart. J. of Sc.* 7, 55), GUIBOURT (*Ann. Chim. Phys.* 11, 43; *J. Pharm.* 4, 241). Durch Wasserstoff reducirtes Eisen entwickelt mit reinem Wasser auch bei 50 bis 60° keinen Wasserstoff. WANKLYN u. CARIUS (*Ann. Pharm.* 120, 69; *J. B.* 1861, 563). Galvanisch niedergeschlagenes, im Vacuum geglühtes Eisen rostet schnell in ausgekochtem Wasser, wobei Wasser zersetzt und Wasserstoff vom Eisen absorbirt wird. LENZ (*N. Petersb. Acad. Bull.* 14, 337; *Chem. Centr.* 1870, 190).

7. Säuren, die schwierig Sauerstoff abtreten, werden durch Eisen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Eisenoxydulsalzen schnell zersetzt. Selbst in wässriger Kohlensäure erfolgt Wasserstoffentwicklung, die bei Zusatz von Kalk aufhört. HALL. GOLFIER-BESSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 428; *J. B.* 1851 358). — 8. Durch erhitztes Vitriolöl, durch Salpetersäure, unterchlorige Säure und andere Säuren, die den Sauerstoff minder fest halten, durch wässrige unterchlorigs. Salze und in der Glühhitze durch salpeters. und chlors. Salze, Salpetergas u. s. w. wird das Eisen in Oxyd verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure verpufft gelinde erhitzte Eisenfeile. PROUST. Schmiedeeisen in Spänen oder als Draht wird durch Salpetersäure von 1,03 bis 1,06 spec. Gew. entweder unter Bildung von Oxydulsalz und Wasserstoffentwicklung oder von Oxydsalz und Stickoxydentwicklung, oder ohne alle Gasentwicklung angegriffen. Zuweilen zeigt sich anfangs Wasserstoff, später Stickoxyd; die Lösung hält dann Oxydul- und Oxydsalz. Salpeters. Ammoniumoxyd kann in allen Fällen spärlich auftreten; salpetrigs. Salze werden niemals beobachtet. ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 40, 316; *J. B.* 1865, 263). Vgl. salpeters. Eisenoxyd. — 9. Claviersaitendraht be-

deckt sich in der Lösung von Wasserstoffhyperoxyd bald mit Gasbläschen und geht in Oxydhydrat über. $2Fe + 3H^2O^2 = Fe^2.(O.H)^6$. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.* 1866, 107). — 10. Wässrige Ammoniaksalze entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur und rascher bei 40° und darüber mit Eisen reichlich Wasserstoff. LORIN (*Compt. rend.* 60, 745; *J. B.* 1855, 124).

A. *Eisensuboxyd?* Beim Verbrennen von Eisen im Knallgasgebläse entsteht eine geschmolzene, etwas schmiedbare Masse, welche sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Eisenchlorür löst und welche constant 6,79 Proc. Sauerstoff hält, also Fe^4O ist. (Rechn. 6,67). MARCHAND (*J. pr. Chem.* 18, 184).

B. *Eisenoxydul.* FeO. a. *Wasserfreies.* — 1. Eisenoxyd wird durch Wasserstoff bei einer weit unter Glasschmelzhitze liegenden Temperatur, WACKENRODER u. STROMEYER (*Arch. Pharm.* 35, 279; 36, 22), zwischen 280 und 300° hauptsächlich, SIEWERT, zu Oxydul reducirt. Besonders bei schnellem Erwärmen unter starker Volumzunahme. SIEWERT (*Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss.* 23, 1; *J. B.* 1864, 266). — 2. Glühendes Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt durch ein Gemenge von 1 Vol. Wasserdampf mit 1 bis 3 Vol. Wasserstoff, sowie durch ein Gemenge gleicher Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure. DEBRAY (*Compt. rend.* 45, 1018; *J. B.* 1857, 75). Nach LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404) reduciren gleiche Vol. Kohlenoxyd und Kohlensäure nur zu Oxydoxydul. — 3. Durch Erhitzen von bei 150° bis 160° getrocknetem oxals. Eisenoxydul bei abgehaltener Luft. Hierbei entwickeln sich im Mittel 56 Vol. Kohlenoxyd auf 68 Vol. Kohlensäure, also ist etwas Metall zugegen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 95, 116; *J. B.* 1855, 401). — 4. Durch Eintragen von oxals. Eisenoxydul in kochende Kalilauge wird sammtschwarzes Eisenoxydul erhalten, welches beim Auswaschen etwas oxydhaltig wird. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 76, 239). — Schwarzes Pulver; entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Oxyd, aber verliert nach SIEWERT die Entzündlichkeit bei zwölfstündigem Liegen in Wasserstoff.

b. *Eisenoxydulhydrat.* — Wird aus wässrigen Eisenoxydulsalzen bei Luftabschluß durch Aetzalkalien in weißen Flocken gefällt, welche nach G. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 36, 101) bei möglichstem Luftabschluß rasch durch Decantiren mit heißem Wasser gewaschen, mit Aether übergossen, vom Aether befreit und in mit Wasserstoff gefüllten Gefäßen bewahrt werden und so dargestellt eine schöne grüne zerreibliche Masse bilden, welche nach WÖHLER u. LIEBIG nicht magnetisch ist. Fällt man hierbei, statt durch Alkalien, durch überschüssiges Ammoniak, so entwickelt der Niederschlag bei längerem Stehen Wasserstoff, färbt sich dunkler und wird beim Trocknen zu Oxydoxydul. — Das Eisenoxydulhydrat verwandelt sich an der Luft augenblicklich unter Wärmeentwicklung, oft bis zum Erglühen, in Eisenoxyd. Es absorbirt Kohlensäure mit Heftigkeit, wobei es heiß und schwarz wird, und löst sich in wässrigen Säuren unter starker Wärmeentwicklung. G. SCHMIDT. — Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher die weißen Flocken des Hydrats gefällt wurden, bis zum Kochen, so werden sie schwarz, nach WÖHLER u. LIEBIG durch Bildung von schwarzem Eisenoxydoxydulhydrat durch hinzugetretene Luft. Vergl. a (4). Das noch feuchte Oxydul wird an der Luft schnell zu schmutziggrünem Oxydoxydulhydrat, dann zu gelbbraunem Oxydhydrat. Durch Einwirkung einer schwachen Salpeterlösung auf Eisenoxydulhydrat wird bei gelinder Wärme Ammoniak gebildet. KUHLMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 223; *J. B.* 1847 u. 1848, 391).

Eisenoxydul, wie es beim Einwirken von reinem, etwas Luft enthaltendem Wasser auf Eisen entsteht, löst sich in etwa 150000 Th. Wasser zu einer deutlich nach Eisen schmeckenden und alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche sich bei Luftzutritt durch Oxydbildung trübt. Bineau (*Compt. rend.* 41, 509; *J. B.* 1855, 296).

Eisenoxydulsalze. — Durch Auflösen von Eisen, Schwefeleisen oder kohlens. Eisenoxydul in wässrigen Säuren, soweit diese nicht durch Abgabe von Sauerstoff Oxydsalz bilden. Die wasserfreien Eisenoxydulsalze sind weiß, das oxals. Salz gelb, die gewässerten sind blaßgrünlichblau. Die löslichen schmecken süßlich, dann tintenartig. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, dabei lassen schwefels. und salpeters. Eisenoxydul Eisenoxyd zurück, kohlens. Eisenoxydul läßt bei abgehaltener Luft Eisenoxydoxydul, Salze mit organischen Säuren lassen metallisches Eisen. Vor dem Löthrohr zeigen sie gegen kohlens. Natron, Borax und Phosphorsalz das Verhalten des Eisenoxyds. Jedoch färbt das Eisenoxydul die mit Kupferoxyd versetzte Boraxperle stellenweise bei nicht zu langem Blasen roth. Chapman (*Phil. Mag.* [3] 32, 309). — Sie entziehen der Luft und vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen, namentlich dem Wasserstoffhyperoxyd, den unterchlorigs. und chlors. Salzen, der salpetrigen Säure, Salpetersäure, Uebermangansäure, dem Manganhyperoxyde, den in Säuren gelösten Oxyden des Silbers, Goldes und Palladiums den Sauerstoff und verwandeln sich in Eisenoxydsalze; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu halten, so fällt ein Theil desselben als Oxydhydrat oder basisches Salz nieder. Chlor verwandelt $^1/_3$ des Eisens in Eisenchlorid, während der Rest in Oxydsalz der vorhandenen Säure übergeht. $6Fe.O^2.SO^2 + 6Cl = Fe^2Cl^6 + 2Fe^2.O^6.(SO^2)^3$. Jod oxydirt verdünnte Eisenoxydullösungen nur zum kleinen Theil, conc. Lösungen nicht. Mohr (*Ann. Pharm.* 105, 53; *J. B.* 1858, 98). Sie reduciren nach Zusatz von Alkali aus Chlorplatinwasserstoffsäure Platinmohr, aus Quecksilberchlorid Chlorür und Jodsäure zu Jod. Hempel (*Ann. Pharm.* 107, 97; *J. B.* 1858, 190). — Im Kreise einer hundertpaarigen Volta'schen Säule setzt die conc. Lösung des schwefels. Eisenoxyduls oder die des Eisenchlorürs an den Platindraht, welcher als negativer Pol dient, kleine Körner oder schillernde Krystalle von Metall ab. Becquerel. (S. Darst. (4) III, 296). — Zink fällt aus neutralen Lösungen von Eisenchlorür oder schwefels. Eisenoxydul bei Luftabschluß Eisenoxyd und Metall. Fischer (*Pogg.* 9, 266). Poumarede (*Compt. rend.* 29, 518). S. dagegen Anthon (*Repert.* 77, 121). — Schwefelwasserstoff fällt die sauren und neutralen Eisenoxydulsalze nicht, nur wenn die Säure Kohlensäure, Essigsäure oder eine ähnliche sehr schwache ist, fällt ein kleiner Theil als schwarzes Schwefeleisen nieder. Gay-Lussac. — Lösliche Schwefelalkalien, auch Schwefelammonium, fällen aus sämmtlichen Eisenoxydulsalzen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches Schwefeleisen, welches sich leicht in Säuren (auch in viel Essigsäure, Wackenroder) löst und an der Luft rostbraun färbt. Eine Spur Schwefeleisen bleibt, namentlich bei verdünnten Flüssigkeiten mit grüner Farbe gelöst und scheidet sich erst bei Zusatz von Salmiak aus. — Aetzende fixe Alkalien fällen alles Eisen als Hydrat, welches bei völligem Luftabschluss weiß ist, an der Luft rasch schmutziggrün, schwarz und rostbraun wird. Ammoniak fällt einen Theil des Eisens als Hydrat, der andere bleibt gelöst und scheidet sich an der Luft als Oxydhydrat aus, wobei sich die Flüssigkeit mit einer grünen, dann braunen Haut bedeckt. Ammoniaksalze verhin-

dern die Fällung durch Ammoniak ganz, die durch fixe Alkalien theilweise; das entstehende blaßgrüne Gemisch zeigt das gleiche Verhalten an der Luft. Zucker und einige nicht flüchtige organische Säuren verhindern die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Alkalien. — Gesättigtes kohlens. Kali oder Natron und $^2/_3$-gesättigtes kohlens. Ammoniak fällen weißes kohlens. Oxydul, welches sich an der Luft bald grün und braun färbt, und sich bei Zusatz von Salmiak in der Flüssigkeit löst, die sich an der Luft grün, dann braun trübt. Halbgesättigtes kohlens. Kali oder Natron giebt unter Freiwerden von Kohlensäure denselben Niederschlag; sind jedoch die Lösungen verdünnt, so entsteht ein klares Gemisch, welches erst beim Kochen kohlens. Oxydul absetzt und an der Luft grünes Oxydoxydulhydrat fallen läßt. — Kohlens. Kalk, Fuchs, und kohlens. Baryt fällen die Eisenoxydulsalze in der Kälte nicht. Neutrale Lösungen von schwefels. Eisenoxydul und Eisenchlorür werden durch kohlens. Baryt, Kalk und noch leichter durch $^4/_3$-gesättigte kohlens. Magnesia schon in der Kälte unter Fällung von Eisenoxydul (und -Oxyd) zum größeren Theil zersetzt. Anwesenheit von Chlorcalcium erschwert, Verdünnung begünstigt die Fällung. Ist die Lösung zu Anfang sauer, wenn auch nur von Kohlensäure, so wird nur wenig des Eisenoxyduls abgeschieden. Bauck (*Anal. d. Salzsoolen von Colberg*, Göttingen 1860, 52; *J. B.* 1860, 654). — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors., arsens. Natron weißes arsens. Oxydul, die Niederschläge färben sich an der Luft blaugrün und schmutziggrün. Oxalsäure färbt gelb und fällt nach einiger Zeit oder beim Erwärmen gelbes oxals. Oxydul, welches sich in 4000 Th. Wasser und leichter in oxals. Alkalien löst. Barfoed. — Ferrocyankalium fällt aus luftfreien Lösungen Ferrocyaneisenkalium, aus lufthaltigen oder oxydhaltigen Lösungen einen blauweißen Niederschlag, der an der Luft blau wird. Ferridcyankalium fällt schön blaues Ferridcyaneisen und färbt sehr verdünnte Lösungen tief blau. Schwefelcyankalium, Gerbsäure oder Galläpfeltinctur verändern oxydfreie Lösungen nicht. — Die nicht in Wasser löslichen Eisenoxydulsalze lösen sich in wässriger Salzsäure. Ihre wässrige oder salzs. Lösung verschluckt viel Stickoxyd unter dunkelbrauner Färbung. S. schwefels. Eisenoxydul und Eisenchlorür.

C. *Eisenoxyd-Oxydul.* — a. *Hammerschlag.* — Beim Glühen von Eisen an der Luft bilden sich 2 Schichten von Hammerschlag, welche sich leicht trennen lassen. Die innere Schicht, $6FeO,Fe^2O^3$, ist schwarzgrau, porös, spröde und retractorisch. — Die äußere Schicht hält eine größere Menge von Eisenoxyd nach veränderlichem Verhältnisse; sie ist röthlich eisenschwarz, dicht, spröde, von schwarzem Pulver und stärker vom Magnet anziehbar als die innere. Der Oxydgehalt der äußern Schicht beträgt 32 bis 37 Proc. und ihre äußerste Lage hält sogar 52,8 Proc. Mosander (*Pogg.* 6, 35; *Schw.* 47, 81). Spec. Gew. des Hammerschlags 5,48. P. Boullay. An einem beim Walzen von glühendem Eisen abspringenden Hammerschlag von 4,645 spec. Gew. waren zwei Schichten nicht zu unterscheiden. Beaujeu u. Mène (*Compt. rend.* 61, 1135; *J. B.* 1865, 262)

			Mosander.
6 FeO	432	72,97	72,56
Fe^2O^3	160	27,03	26,41
SiO^2			1,03
$6FeO,Fe^2O^3$	592	100,00	100,00

Oder:			Berthier.	Beaujeu u. Mène.
4 FeO	288	64,29	64,2	64,6
Fe^2O^3	160	35,71	35,8	34,5
SiO^2 u. Al^2O^3				9,0
P^2O^5				1,0
$4FeO,Fe^2O^3$	448	100,00	100,0	109,1?

Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 27, 19; *Schw.* 43, 319); Mosander leitet die von Berthier gefundene größere Menge von Eisenoxyd davon ab, daß Berthier die innere und äußere Schicht zusammen untersuchte.

Eine Lösung von 6 At. Eisenvitriol und 1 At. schwefels. Eisenoxyd giebt mit überschüssigem siedendem Kali oder Natron einen schwarzen Niederschlag von $6FeO,Fe^2O^3,4H^2O$, welcher durch Säuren in Oxyd und Oxydul zerlegt wird. Lefort (*Compt. rend.* 34, 488; *J. B.* 1852, 399).

b. *Magneteisen.* — *α. Wasserfreies.* — Findet sich natürlich, auch in manchen Meteorsteinen. — *Bildung.* 1. Beim raschen Verbrennen des Eisens in Sauerstoff oder in der Gebläseluft. Mitscherlich (*Pogg.* 15, 632). — 2. Beim Glühen des Eisens (oder des Hammerschlags, Regnault) in einem Strom von Wasserdampf. Gay-Lussac. Despretz. Die Eisenplatten unter der Sohle der Eisenhohöfen verwandeln sich in 6 bis 10 Jahren völlig in theils krystallisches, theils derbes retractorisches (nicht attractorisches) Magneteisen; eben so die untere Seite der Frischböden, welche mit Wasserdampf in Berührung kommt. Koch (*Ueber krystall. Hüttenproducte* 17). — 3. Beim Glühen von gröblich gepulvertem Eisenspath ohne Zutritt der Luft, wobei sich 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Kohlenoxyd entwickeln: $3(Fe.O^2.CO) = FeO,Fe^2O^3 + 2CO^2 + CO$. Krämer (*Arch. Pharm.* [2] 41, 29). Vergl. III, 318. — 4. Beim Schmelzen von Eisenchlorür mit trocknem kohlensaurem Natron bei schwacher Glühhitze und Ausziehen des Chlornatriums mit Wasser erhält man Magneteisen als schwarzes schweres Pulver. Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 21, 582). — 5. Aus Kalk und Eisensilicaten wird bei sehr hoher Temperatur Magneteisen als krystallischer Sand erhalten. Ebelmen (*Compt. rend.* 33, 526; *J. B.* 1851, 16). — 6. Durch Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium an der Luft. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 13, 456; *J. B.* 1854, 362). — 7. Durch einstündiges Weißglühen von Eisenfluorid in einem verschlossenen Kohlentiegel, über dem sich in einem Kohlenschälchen Borsäure befindet. Deville u. Caron (*Compt. rend.* 46, 764; *J. B.* 1858, 2). — 8. Durch Glühen von nach Debray's Verfahren dargestelltem Eisenoxydul in einem langsamen Chlorwasserstoffstrom, wo gleichzeitig etwas Eisenchlorür sublimirt. Deville (*Compt. rend.* 53, 161; *J. B.* 1861, 7). — 9. Durch heftiges Glühen eines Gemenges von phosphors. Eisenoxyd mit 3 bis 4 Th. schwefels. Kali oder (besser) Natron. Debray (*Compt. rend.* 52, 985; *J. B.* 1861, 8). — 10. Durch Erhitzen von Chlorcalcium mit schwefels. Eisenoxydul in bedecktem Tiegel. Kuhlmann (*Compt. rend.* 52, 1283; *J. B.* 1861, 9). — 11. Sättigt man eine Boraxperle in der inneren Löthrohrflamme mit Eisenoxyd (oder Eisenoxydoxydul), bis die Oberfläche nach dem Erkalten mehr oder weniger matt oder krystallisch wird und löst in heißer Salpetersäure, so bleibt ein aus krystallischem Magneteisen bestehender Rückstand. G. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1867, 450; *Chem. Centr.* 1868, 1). — Bei den Weisen (5), (7) und (9) wird das zunächst entstehende Oxyd wohl durch die hohe Temperatur zu Oxydoxydul. — Als Hüttenproduct beobachteten es: Laurent u. Holms (*Ann. Chim. Phys.* 60, 330) auf der Sohle der Puddlingsöfen; Sandberger (*Jahrb. d. nassauischen Ver. f. Naturk.* 1851, 131); Hausmann (*Göttinger Nachr.* 1852, 177); Scheerer (*ebendas.*, 5. März 1855). — Beim großen Hamburger Brande wurde Schmiedeeisen (Nägel) zu einem Aggregat von oktaedrischem Magneteisen. Krantz (*Jahrb. Min.* 1859, 193). Aehnliches beobachtete Dechen (*Verh. d. naturf. Ver. d. preuss. Rheinl.* 1862, 179).

Das natürliche Magneteisen ist tesseral, auch derb, körnig bis dicht. Häufigste Formen O, ∞O; die Flächen des letzteren meistens gestreift, parallel der längeren Diagonale. In den Combinationen erscheinen außerdem ∞O∞, 3O3, 10O10, 16O16, $3O^3/_2$, $5O^5/_2$, $^{21}/_5O3$. Häufig Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene = O, Zwillingsaxe senkrecht darauf. Härte = 5,5 bis 6,5. Spec. Gew. des dichten 4,9 bis 5,2, des krystallisirten 5,168 bis 5,180, Kenngott, und 5,27 nach langem Erhitzen.

Von muschligem Bruche, eisenschwarz, von schwarzem Pulver. Leichter schmelzbar als Eisen. Retractorisch und oft attractorisch. Das nach (2) dargestellte hat das spec. Gew. 5,40, P. Boullay, und zeigt O, ∞O, ∞O∞. Koch. Nach (6), (8) zeigt es O; nach (7) bildet es nadelförmige Aggregate von Oktaedern. — Cubische Ausdehnung für 1° = 0,000029. Kopp.

Zersetzungen. 1. Durch Kohle in der Weißglühhitze zu Metall. Gepulverter Hammerschlag, in einem Kohlentiegel geglüht, zeigt sich nach außen in weiches, pulvriges, schwarzblaues Eisen verwandelt; hierauf folgt mehr nach innen olivengrünes Eisen, welches sehr rein, frei von Kohlenstoff und Sauerstoff ist, dann bis zu innerst ein Gemenge von olivengrünem Eisen und unzersetztem Hammerschlag; nirgends hat sich oxydfreies Oxydul erzeugt. Berthier. — 2. Durch Wasserstoff bei jeder Temperatur zwischen ungefähr 400° und der stärksten Hitze des Windofens zu Metall; überhaupt bei derselben Temperatur, bei welcher umgekehrt Wasser durch glühendes Eisen zersetzt wird. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 1, 33). Regnault (*das.* 62, 372). Vergl. Eisen und Sauerstoff 5 (III, 300). — Auch Ammoniakgas reducirt in der Glühhitze das Eisen. Vergl. Stickstoffeisen (III, 364). — 3. Kohlenoxyd verhält sich wie Wasserstoff; es reducirt das glühende Eisenoxydoxydul unter Kohlensäurebildung zu Metall, während die Kohlensäure durch glühendes Eisen unter Bildung von Eisenoxydoxydul zu Kohlenoxyd reducirt wird. Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222; *Pogg.* 18, 159); Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 386); Leplay u. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404). — Auch Kohlensäure, mit einem gleichen Maß Kohlenoxyd gemengt, verwandelt glühendes Eisen in Oxydoxydul. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 423). — 4. Durch Kalium und Natrium bei ungefähr 300° unter schwacher Lichtentwicklung zu Metall. — 5. Durch Glühen mit Schwefel in schweflige Säure und Magnetkies. Berzelius. — 6. Im feingepulverten Zustande mit weniger verdünnter Salzsäure behandelt, als zur völligen Lösung erforderlich ist, zerfällt es in sich auflösendes Oxydul und in ungelöst bleibendes rothes Oxyd. Berzelius (*Schw.* 15, 291).

			Berzelius. (Norra.)	Fuchs. (Natürl.)	Despretz. (2)	Gay-Lussac.	Oder:			Deville. (8)
FeO	72	31,03	31	30,88	31,04	31,06	3 Fe	168	72,41	71,7
Fe^2O^3	160	68,97	69	68,40	68,96	68,94	4 O	64	27,59	28,3
FeO,Fe^2O^3	232	100,00	100	99,28	100,00	100,00	Fe^3O^4	232	100,00	100,0

Das natürliche Magneteisen hält bisweilen MgO, CaO, MnO, NiO, CuO, Al^2O^3, SiO^2, TiO^2, auch mitunter mehr als 1 und bis zu 3 At. Eisenoxyd auf 1 At. Eisenoxydul. S. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 150. Rammelsberg (*Pogg.* 104, 497; *J. B.* 1858, 683 ff.).

β. Gewässertes. — *αα. Schmutziggrünes.* — Durch kurzes Aussetzen des weißen Eisenoxydulhydrats an die Luft, oder durch Fällen eines Gemisches von Eisenoxydulsalz und wenig Eisenoxydsalz mit Ammoniak oder Kali erhält man ein schmutziggrünes Eisenoxydoxydulhydrat, welches an der Luft schnell in rostbraunes Eisenoxydhydrat übergeht.

ββ. Schwarzes. — 1. Fällt aus der salzs. Lösung des Magneteisens oder aus einem Gemisch von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz in dem Verhältnisse, daß auf 1 At. Oxydul 1 At. Oxyd kommt, bei Zusatz von Ammoniak oder Kali nieder und läßt sich auf dem Filter ohne Oxydation waschen. Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 21, 583). Abich (*Pogg.* 23, 354). Vergl. auch Wöhler (*Ann. Pharm.* 22, 56). Mercer (*Phil. Mag. J.* 20, 340). Lefort (*Compt. rend.* 34, 488; *J. Pharm.* [4] 10, 81; *J. B.* 1852, 398; 1869, 267) gießt die gelöste Mischung der Eisensalze in überschüssige siedende Kalilauge, wobei ein Zischen hörbar wird. Nur das so dargestellte Oxydoxydul bildet mit Säuren Eisenoxyd-

oxyduldoppelsalze. — 2. Man fällt oxydfreien Eisenvitriol durch kohlens. Natron, wäscht einigemal durch Decantiren und kocht darauf mit ziemlich concentrirter Kalilauge, Böttger (*Beiträge* 2, 12), unter Luftzutritt. Gmelin. Vergl. auch Noel (*N. J. Pharm.* 1, 62). — 3. Man erhitzt 4 Th. gepulvertes Eisen mit 5 Eisenoxyd und der zwei- bis dreifachen Wassermenge im Kolben einige Zeit zum Sieden. Das Gemenge wird unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoff bald dunkelbraun, dann schwarz; man schlämmt vom Eisen und trocknet nach dem Ablaufen des Wassers das in viel Papier eingewickelte Pulver rasch in heißer Luft. Preuss. Es bräunt sich durch Oxydation in der Wärme und ist daher kalt zu trocknen. Wöhler. Das Eisenoxyd giebt hierbei keinen Sauerstoff an das Eisen ab, sondern veranlaßt das Eisen zur Zersetzung des Wassers. Zink, mit Eisenoxydhydrat und Wasser gekocht, wird nicht oxydirt; eben so wenig disponiren die Hydrate der Thonerde oder des Chromoxyds das Eisen zur Oxydation. Wöhler (*Ann. Pharm.* 28, 92).

Das gefällte schwarze Eisenoxydoxydulhydrat ist schon in der Flüssigkeit magnetisch, Liebig u. Wöhler, und läßt sich dadurch von beigemengtem Oxydhydrat trennen. Abich. Es erscheint nach dem Trocknen in braunschwarzen, spröden, sehr magnetischen Stücken von muschligem Bruche und dunkelbraunem Pulver. Es hält ungefähr 7 Proc. Wasser und verliert dieses beim Erhitzen (auf 90°, Lefort) in einer Retorte, wobei schwarzes Oxydoxydul bleibt. An der Luft erhitzt, wird es zu Eisenoxyd. Aus seiner gelben Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak unverändert gefällt. Wöhler.

Neben Schwefelsäure und Kalk.			Lefort.
Fe^3O^4	232	92,8	93,11
H^2O	18	7,2	
FeO,Fe^2O^3,H^2O	250	100,00	

Der *Eisenmohr*, *Aethiops martialis Lemeryi*, ist ein Gemisch von Eisenoxyd und Eisenoxydul, je nach seiner Bereitungsweise nach verschiedenen Verhältnissen und zum Theil gewässert.

Eisenoxydoxydulsalze können im Allgemeinen als Gemische von Oxydul- und Oxydsalzen betrachtet werden; jedenfalls zersetzen sich ihre wässrigen Lösungen schon bei 60°. Lefort. Eigenthümlich für sie ist der grüne, schwarze oder bei noch mehr Oxydsalz braunschwarze Niederschlag mit Alkalien und der blaue mit Cyankalium. Nach Lefort (*Compt. rend.* 34, 488) bildet nur FeO,Fe^2O^3 wirkliche Salze, welche durch Cyankalium tief blau, durch Ferrocyankalium blau, durch Ferridcyankalium grünlichblau gefällt werden. Vergl. schwefels. Eisenoxydoxydul und Eisenchlorürchlorid.

D. *Eisenoxyd*. — a. *Wasserfreies*. — Kommt vor als *Eisenglanz*, *Rotheisenstein* und *Martit*. — *Darstellung* u. *Bildung*. 1. Man glüht längere Zeit das Metall, das Oxydul, das Oxydoxydul oder das kohlens. Oxydul an der Luft. *Crocus martis adstringens*. — 2. Man glüht Eisenoxydulhydrat, Eisenoxydoxydulhydrat oder Eisenoxydhydrat an der Luft. — 3. Man glüht heftig calcinirten Eisenvitriol oder basisch-schwefels. Eisenoxyd. *Kolkothar*, *Caput mortuum Vitrioli*. — 4. Alle Arten von Schwefeleisen lassen Oxyd, wenn sie in pulverförmigem Zustande zuerst schwach, dann unter Luftzutritt zum Rothglühen erhitzt werden. H. Rose. — 5. Man oxydirt das Eisen durch Salpetersäure, dampft ab und glüht. — 6. Man läßt 1 Th. Eisenfeile mit 3 Th. Salpeter verpuffen und zieht das Kali mit Wasser aus. *Crocus martis*

Zwelferi. — 7. Durch 48-stündiges Erhitzen einer Eisenchloridlösung mit kohlens. Kalk oder kohlens. Natron auf mindestens 200°, oder durch achttägiges Erhitzen auf 160 bis 180°; durch gleiches Behandeln von Eisenoxydhydrat, das in gesättigter Chlornatrium- oder Chlorcalciumlösung oder in reinem Wasser suspendirt ist. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 129; *J. B.* 1850, 326). — 8. Durch Erhitzen von ausgewaschenem, noch feuchtem oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft. Zum Polirroth geeignet. A. Vogel (*Dingl.* 132, 275; *J. B.* 1854, 363). — Krystallisch wird es erhalten: 8. Durch Einwirkung von Eisenchloriddampf auf rothglühenden Kalk. Daubrée (*Compt. rend.* 39, 153; *J. B.* 1854, 9). — 9. Durch Erhitzen von überschüssigem fein gepulvertem Eisenoxyd mit bors. Natron und Behandeln der Schmelze mit heißer verdünnter Salzsäure. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 13, 456; *J. B.* 1854, 362). Auch durch Versetzen der Boraxperle mit so viel Eisenoxyd, daß das in der äußeren Löthrohrflamme gebildete Glas ganz dunkel schwärzlichgrün erscheint, und durch Lösen in heißer Salpetersäure erhält man einen Rückstand von krystallischem Eisenoxyd. G. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1867, 450; *Chem. Centr.* 1868, 1). — 10. Man leitet langsam und stetig Chlorwasserstoffgas über in einer Porzellanröhre stark rothglühendes amorphes Eisenoxyd. Deville (*Compt. rend.* 52, 1264; *J. B.* 1861, 5). — Auch durch Erhitzen von Eisenchlorid in lufthaltigen Gefäßen entstanden, zeigt es sich bisweilen in Blättchen sublimirt, wie der Eisenglimmer. So auch in einem Töpferofen, worin mit Kochsalz glasirt wurde. Mitscherlich (*Pogg.* 15, 630). — 11. Durch zehnstündiges Erhitzen einer Mischung von wässrigem Kupfer- und Eisenvitriol auf 210° werden metallglänzende Blätter von Eisenglimmer erhalten. Reduction von metallischem Kupfer wurde nicht beobachtet. Wibel (*Reduction von Kupferoxydsalzen*, Hamburg 1864, 9).

Als Hüttenproduct beobachtete Hausmann (*Abh. der k. Ges. der Wissensch. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26) krystallisches Eisenoxyd. — In Eisenrost aus wahrscheinlich 700 bis 800 Jahren alten Gebäuden beobachtete Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305) Krystalle von der Form des Eisenglanzes.

Der Eisenglanz krystallisirt hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. R = 86°10'; 0R : R = 122°30'. Unter den 20 verschiedenen beobachteten Rhomboedern sind die häufigsten R, $^5/_5$R, $^1/_4$R; außerdem kennt man 10 Scalenoeder, unter denen R^3 und $^2/_5R^3$ die gemeinsten; unter den 6 Deuteropyramiden erscheint $^4/_3$P2 am häufigsten, unter den Prismen ∞P2. Der Habitus der Krystalle ist theils rhomboedrisch (vorherrschend R), theils pyramidal (vorherrschend $^4/_3$P2), theils tafelförmig (vorherrschend 0R); selten säulenförmig (vorherrschend ∞P2). Zwillinge mit parallelen Axensystemen, meist als Durchkreuzungszwillinge gebildet; aber auch nach einer Fläche von R. Spaltbarkeit parallel R und 0R, selten deutlich. Auch derb, körnig, schalig, schuppig. — Spec. Gew. 5,251 Mohs, 5,19 bis 5,23. H. Rose. Härte 5,5 bis 6,5. Stahlgrau, läßt in dünnen Blättchen, wie er als *Eisenglimmer* vorkommt, rothes Licht durch. — Der *Rotheisenstein* ist meist faserig, minder hart, braunroth und von höchstens 4,7 spec. Gew. — Der *Martit*, wiewohl reines Eisenoxyd, krystallisirt in regelmäßigen Oktaedern von 4,35 bis 5,33 spec. Gew., von der Härte 6 bis 7. Ob Pseudomorphose nach Magneteisen oder Dimorphie scheint zweifelhaft. Vergl. Kobell (*Schw.* 62, 196), Breithaupt (*Handb. d. Min.* 3, 788), Hunt (*Sill. Am. J.* [2] 13, 370; *J. B.* 1852, 847), Rammelsberg (*Pogg.* 104, 497; *J. B.* 1858, 686), Chapman (*Sill. Am. J.* [2] 26, 355), Deville (*Compt. rend.* 52, 1264; *J. B.* 1861, 8). — Das künstliche Eisenoxyd ist nach heftigem Glühen stahlgrau, alles Eisenoxyd wird durch Zerreiben zum braunrothem Pulver. Nach (9) und nach (10) bei niedrigerer Temperatur erhalten, ist es blättrig wie Eisenglimmer, nach (10) bei Hellrothgluth dem Eisenglanz von Elba ähnlich. — Spec. Gew. des künstlichen Eisenoxyds nach dem Glühen über der Weingeistlampe 5,17, im Kohlenfeuer geglüht 5,04. H. Rose. — Cubische Ausdehnung für 1° =

0,00004. H. Kopp. Vergl. Fizeau (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 335; *J. B.* 1866, 26). — Nach Malaguti u. Lallemand (*Ann. Chim. Phys.* [3] 69, 214; *J. B.* 1863, 256) erhält man durch Fällen von Eisenoxydsalzen mit Alkalien oder durch Oxydation eines Eisenoxydulsalzes mit Mineralsäuren und Erhitzen auf 300° ein nicht magnetisches dunkles Eisenoxyd von 4,784 specifischem Gew. bei 15°; beim Fällen eines Oxydulsalzes mit Ammoniak, Aussetzen des Niederschlags an die Luft und Erhitzen auf 300° ein magnetisches, hell ziegelrothes oxydulfreies Eisenoxyd von 4,686 spec. Gew. bei 15°. Bei Rothgluth verschwindet der Magnetismus und das spec. Gew. steigt für beide auf 5,144. Auch nach anderen Weisen hat Malaguti (*Compt. rend.* 55, 350) ein magnetisches Eisenoxyd dargestellt. Vgl. auch Greiss (*Pogg.* 98, 478), Rammelsberg (*Pogg.* 104, 497), de Luca (*Compt. rend.* 55, 615), Malaguti (*ebendas.* 55, 634, 714), Phipson (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 322). — Sehr schwierig in Säuren löslich, am besten und schnellsten in dem 16-fachen Gewicht einer siedenden Mischung von 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser. A. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 81, 108; *J. B.* 1860, 641). Ueber die hygroskopischen Eigenschaften s. Kentzsch u Förster (*J. pr. Chem.* 31, 180). Ueber das Eisenoxyd als Ueberträger des atmosphärischen Sauerstoffs an brennbare Körper s. Graeger (*Ann. Pharm.* 111, 124), Kuhlmann (*Compt. rend.* 49, 257 u. 428), Robin (*ebend.* 49, 500), Thénard (*ebend.* 49, 289), Hervé Mangon (*ebend.* 49, 315), Kuhlmann (*ebend.* 52, 1169). — Im Töpferofen schmilzt es und wird theilweise zu Oxydul. H. Rose (*Pogg.* 74, 440). Ist im Porzellanofen etwas flüchtig. Elsner (*J. pr. Chem.* 99, 257; *J. B.* 1866, 35).

Zersetzungen. 1. Durch gelindes Glühen mit Kohle zu Eisenoxydoxydul; durch stärkeres zu Metall. Eisenoxyd, im Kohlentiegel weißgeglüht, liefert zunächst der Kohlenwandung nicht eher Metall, als bis das übrige Oxyd bis ins Innerste in Oxydoxydul verwandelt ist. Berthier. Diese Reduction auch der nicht von der Kohle berührten Theile des Oxyds zu Oxydoxydul ist vom Kohlenoxyd abzuleiten. Glüht man in einer Porzellanröhre, am einen Ende verschlossen, zwei weit von einander entfernte Platintiegel, deren einer ein Stück Kohle, der andere ein Stück Eisenglanz hält, so entwickelt sich Kohlenoxyd mit Kohlensäure, und der Eisenglanz wird zu Metall reducirt. Denn der Sauerstoff der Luft in der Röhre bildet mit der Kohle Kohlenoxyd, welches durch das Eisenoxyd in Kohlensäure, und durch die Kohle wieder in Kohlenoxyd verwandelt wird u. s. f. Ist die Röhre mit Stickgas gefüllt, so erfolgt die Reduction viel langsamer; hier dient die kleine Menge von Sauerstoff und Wasserstoff in der Kohle, die sich als Kohlenoxyd und Wasserstoff entwickeln, zur Einleitung der Reduction. Leplay u. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 403; *J. pr. Chem.* 13, 284). — Daß in Berthier's Versuch nicht eher metallisches Eisen entsteht, als bis alles Eisenoxyd in Oxydoxydul verwandelt ist, läßt sich nicht aus dem von der Kohlenwandung aus in das Innere dringenden Kohlenoxyd erklären, da dieses nicht durch das Oxydoxydul hindurchgehen kann, ohne es zu Metall zu reduciren; es ist daher eine Durcheinanderschiebung der Atome, wie bei galvanischen Zersetzungen anzunehmen, wobei sich der Sauerstoff des Oxyds aus dem Innern gegen die Kohlenwandung begiebt. Denn auch Kupfer, mit Kupferoxyd umgeben, verwandelt sich beim Glühen bis zu beträchtlicher Tiefe in Kupferoxydul, in welches auch das Oxyd übergeht, und bei diesem Versuche wirkt doch kein Gas ein. Degen (*Ann. Pharm.* 29, 261). — Auch Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 49, 131) nimmt bei Berthier's Versuch eine solche galvanische Bewegung an. — Da nach Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404) Kohlenoxyd, mit einem gleichen Maße Kohlensäure gemengt, das Eisenoxyd nur bis zu Oxydoxydul reducirt, so bleibt die Erklärungsweise von Leplay u. Laurent in dem Falle zulässig, wenn man annehmen darf, daß die Diffusion der Gase in der pulvrigen Oxydoxydulmasse rasch genug erfolgt, um im Innern erzeugte Kohlensäure in hinreichender Menge gegen die Kohlenwandung zu führen, und dadurch die ohnehin schwache reducirende Kraft des von der Kohlenwandung nach innen strömenden Kohlenoxyds aufzuheben. Gmelin. — Nach Vollgold (*Ueber die Reduction des Rotheisensteins*, Göttingen 1869) hängt die aus dem Rotheisenstein durch Erhitzen mit Steinkohle oder Holz entfernte Sauerstoffmenge von der Zeit ab, und zwar so, daß die in der Zeiteinheit durch Koks entfernte Sauerstoffmenge mit der Reductionszeit zunimmt, während sie bei Anwendung von Steinkohle mit derselben abnimmt. Hohe Temperaturen sind für die Reduction

günstiger als niedrigere. Steinkohlen reduciren wegen Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff schon bei 475° sehr kräftig, Koks erst bei 875° energisch. Gase wirken besser reducirend als feste Körper. Die Wirkungen von Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff verhalten sich wie 1 : 2 : 5. Die reducirende Wirkung der Koks wird durch Stickstoff unter Cyankaliumbildung, durch Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff begünstigt, diejenige der Steinkohle wird durch Stickstoff und Kohlensäure beeinträchtigt, durch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff begünstigt. — Auch nach Margueritte (*Compt. rend.* 59, 139) und Percy (*Dessen Metallurgie* 2, 135) wirkt fester Kohlenstoff unmittelbar reducirend auf festes Eisenoxyd. — Vor dem Löthrohr, mit kohlens. Natron, geht das Oxyd mit diesem in die Kohle, und reducirt sich darin leicht zu einem durch Zerreiben der Kohle und Schlämmen zu erhaltenden Metallpulver. Berzelius. — 2. Ein Strom von Kohlenoxyd reducirt in einer Röhre glühendes Eisenoxyd zu Oxydoxydul, dann langsam zu Metall. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 386), Gmelin. — Dabei bildet sich zugleich Kohlenstoffeisen. Stammer (*Pogg.* 82, 136). Proust (*Scher. J.* 10, 113; *Gilb.* 25, 116) und Nasse (*Schw.* 46, 73) fanden Eisenoxyd im Porzellanofen zu Metall reducirt, ohne Zweifel durch Kohlenoxyd; auch fand Proust, daß sich Eisenoxyd beim Glühen in Tiegeln (in welche das Kohlenoxyd des Feuers dringen konnte) zu Oxydoxydul reducirt, nicht in einer beschlagenen Retorte. — Ein Gemenge von gleichen Vol. Kohlenoxyd und Kohlensäure reducirt das Eisenoxyd zu Oxydul, und wirkt nicht auf metallisches Eisen. Debray (*Compt. rend.* 45, 1018; *J. B.* 1857, 76). — 3. Durch Grubengas bei der Temperatur der Flamme der Bunsen'schen Lampe zu Oxydoxydul, bei höherer Temperatur zuletzt zu Oxydul; durch ölbildendes Gas zuerst zu Oxydoxydul, dann zu mit freier Kohle gemengtem Kohleneisen. W. Müller (*Pogg.* 122, 139; *J. B.* 1864, 174). — 4. Wasserstoff wirkt unter 270 bis 280° nicht reducirend, zwischen 280 und 300° wird das Eisenoxyd zu Oxydul, oberhalb 300°, etwa beim Siedpuncte des Quecksilbers (noch unter dieser Temperatur, Magnus) zu Metall reducirt. Siewert (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 21, 1; *J. B.* 1864, 266). Eisenoxyd, durch Glühen von Eisen an der Luft dargestellt und angefeuchtet, beginnt bei 293° sich in Wasserstoff zu reduciren, ganz trocken erst bei 305 bis 330°. Aus oxals. Eisenoxydul dargestelltes und befeuchtetes Oxyd wird bei 278° reducirt, aus salpeters. Eisenoxyd mit Ammoniak gefälltes bei 286°, Brauneisenstein bei 277°, sehr stark geglühtes Oxyd oder Eisenglanz erst bei Rothgluth. W. Müller (*Deutsche Industriezlg.* 1870, 369). — 5. Rothglühendes Eisenoxyd wird durch ein Gemenge von 1 Vol. Wasserdampf und 1 bis 3 Vol. Wasserstoff zu Oxydul; bei 4 Vol. Wasserstoff auf 1 Wasserdampf zu Metall. Debray. — 6. Auch Ammoniakgas reducirt zu Metall. Vergl. Stickstoffeisen. — 7. Beim Glühen des Eisenoxyds mit Schwefel entstehen schweflige Säure und Schwefeleisen. — 8. Eisenoxyd wird durch Chlor selbst bei hoher Temperatur nur langsam unter Sublimation von Chlorid zersetzt. R. Weber (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). 9. Durch einen raschen Strom Chlorwasserstoffsäuregas wird das lebhaft glühende Oxyd zu Chlorid und Wasser zersetzt. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* 52, 1264; *J. B.* 1861, 5 [3]). — Kochendes Zinnchlorür bewirkt keine Reduction. A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 85).

			Bucholz.	Gay-Lussac.	Stromeyer.	Berzelius.	Deville. (10).
2 Fe	112	70	70,42	70,27	69,85	69,22	70,4
3 O	48	30	29,58	29,73	30,15	30,78	29,6
Fe^2O^3	160	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Vergl. auch Atomgewicht des Eisens.

b. *Gewässertes.* — Eisenoxydhydrate von verschiedenem Wassergehalt finden sich in der Natur, entstanden durch Verwitterung von kohlens. Eisenoxydul oder von

Schwefeleisen, nach BISCHOF (*Schw.* 68, 420) durch Einwirkung von Luft auf gelöstes saures kohlens. Eisenoxydul. — Je nachdem man 1. frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat durch freien oder gebundenen Sauerstoff oxydirt, oder 2. Eisenoxydsalze durch Ammoniak oder Alkalien zerlegt, werden zwei Reihen von Eisenoxydhydraten erhalten, von denen auch diejenigen, welche gleiche Zusammensetzung zeigen, in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen. Das nach (2) erhaltene Eisenoxydhydrat verändert ferner, je nach der beim Fällen herrschenden Temperatur, oder wenn man es nach der Fällung unter Wasser aufbewahrt, erhitzt oder erkältet, bald seinen Wassergehalt, bald seine Löslichkeitsverhältnisse, bald beides zugleich. Endlich werden durch Dialyse ein in Wasser auflösliches Eisenoxydhydrat, durch Zerlegen von wässrigen Eisenoxydsalzen lösliche Metaeisenoxydhydrate noch anderer Beschaffenheit erhalten.

Das aus Oxydsalzen frisch gefällte Hydrat ist stets voluminös schleimig und schwindet beim Trocknen stark zusammen zu spröden rissigen Stücken Oxyd, welche beim Glühen verglimmen, nach dem Glühen schwarz, glasglänzend sind und das Glas ritzen. Das aus Oxydulsalzen dargestellte Hydrat ist stets pulvrig, besonders bei heißer Fällung, schwindet beim Trocknen sehr wenig und bildet dann leicht zerreibliche, wenig oder nicht glänzende Stücke. Es verglimmt nicht beim Glühen, das dabei zurückbleibende Oxyd ist braunroth, fast glanzlos und zerreiblich. MUCK. — Die Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit mancher Eisenoxydhydrate ist nach JEANNEL (*Compt. rend.* 66, 799; *J. B.* 1868, 258) durch kleinen Gehalt an Schwefelsäure, nach ATTWOOD (*Chem. News* 17, 303; *J. B.* 1868, 258) durch Austritt von Wasser bedingt.

α. $2Fe^2O^3,H^2O$. — Natürlich als *Turgit.* Das durch Ammoniak, Kali oder Natron aus Oxydsalzen gefällte Hydrat hält, wenn es nach dem Auswaschen mit Wasser, oder unausgewaschen mit der Flüssigkeit, in der es sich bildete, 100 Stunden auf 100° oder 1000 bis 2000 Stunden auf 50 bis 60° erhitzt, gewaschen und zwischen 50 und 100° getrocknet wird, 4,09 bis 6,55 Proc, Wasser (Rechn. 5,33). — Ziegelroth, sehr dicht, von 4,545 spec. Gew., löst sich in Salzsäure, sehr langsam in Salpetersäure. DAVIES (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 69; *Chem. Centr.* 1866, 701). — Der Turgit ist faserig bis dicht, ockerig, von 3,56 (Ural) bis 4,681 (Horhausen) spec. Gew. Härte 5 bis 6. Analysen in *Dana's System*, 5. Aufl., 168.

β. Fe^2O^3,H^2O. — Natürlich als *Göthit* in rhombischen Krystallen, auch in blättrigen Massen (*Sammetblende* u. dergl.). P = 121°5', 126°18' (Polkanten); ∞P = 94°53'; ∞P2 = 130°40'; nimmt man dieses Prisma = ∞P, so wird der Göthit isomorph mit Diaspor; außerdem P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$, 4P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$. Habitus der Krystalle säulenförmig bis nadel- und haarförmig, oder tafelförmig durch Vorwalten von ∞P$\breve{\infty}$. Spaltbar parallel dem Brachypinakoide. Härte 5 bis 5,5; spec. Gew. 4,0 bis 4,4. Gelblichbraun bis schwärzlichbraun; Farbe des Strichs hoch gelblichbraun. Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Analysen siehe in *Dana's System*, 5. Aufl., 170. — 1. Das aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällte Oxydhydrat ist nach dem Waschen ammoniakfrei und hält bei 100° getrocknet 10,26 Proc. Wasser (Rechn. 10,11); den gleichen Wassergehalt zeigt 2. das aus eisensaurem Kali an der Luft sich ausscheidende Oxydhydrat, SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 117), und 3. gefälltes, lange Jahre unter Wasser aufbewahrtes Eisenoxydhydrat nach dem Trocknen an der Luft. Letzteres ist amorph, unter Wasser ziegelroth, getrocknet blutroth, unlöslich in kalten Säuren; in warmer Salzsäure und Schwefelsäure und besonders in warmer Salpetersäure schwierig löslich. H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 114, 199; *J. B.* 1860, 188). — 4. Fällt man Eisenvitriol durch ein Gemisch

von kohlens. und unterchlorigs. Natron, so wird ein pulvriges, leicht auszuwaschendes Hydrat erhalten, welches nach dem Trocknen bei 100° 18,41, 16,65, 14,47, 12,01 oder (obiger Formel entsprechend) 10,07 Proc. Wasser hält, je nachdem man die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, bei 40°, 50 bis 60°, 80° oder bei Siedhitze vornahm. Das bei letzterer Temperatur gefällte Oxydhydrat läßt bei dunkler Rothgluth ein rothbraunes Oxyd, welches bei wenig höherer Temperatur hell ziegelroth, bei beginnender Weißgluth hell ockergelb, bei heller Weißgluth sehr allmählich violettroth wird und kein Verglimmen zeigt. Muck (*Zeitschr. Chem.* [2] 4, 41; *J. B.* 1867, 287). — 5. Ein rothes schweres krystallisches Eisenoxydhydrat dieser Zusammensetzung wird durch Erhitzen von Stickoxyd-Schwefeleisen oder Nitroprussidnatrium mit conc. Kali- oder Natronlauge erhalten. Roussin (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 285). — 6. Dieselbe Zusammensetzung haben aus Eisenoxydhydratlösungen abgeschiedene Hydrate. Vergl. η. — Ueber Bildung desselben Hydrats durch Einwirkung von Salmiaklösung auf Eisen in einer verschlossenen Flasche s. Frickhinger (*Repert.* [2] 41, 158). Auch Wibel (*Reduction von Kupferoxydsalzen durch Eisenoxydulsalze*, Hamburg 1864, 16) erhielt dieses Hydrat.

γ. $2Fe^2O^3,3H^2O$. — Natürlich als *Limonit* (*Raseneisenstein*, *Sumpferz*, *Wiesenerz*) von 5 bis 5,5 Härte, 3,6 bis 4 spec. Gew., neben Eisenoxydhydrat phosphors., kiesels. und humuss. Eisenoxyd haltend. Braun, von muschligem Bruch, vor dem Löthrohr an den Kanten schmelzbar. — 1. Beim Oxydiren von Eisen in lufthaltigem Wasser. Berzelius. *Eisenrost*, *Crocus Martis aperitivus*. — 2. Das aus heißer Eisenoxydlösung durch heiße Kali- oder Natronlauge gefällte und neben Vitriolöl getrocknete Hydrat hat diese Zusammensetzung. Lefort (*J. Pharm.* [3] 20, 241; *J. B.* 1851, 358). — 3. Desgleichen das durch Ammoniak gefällte nach dem Trocknen im Vacuum. Gef. 14,5 Proc. H^2O (Rechn. 14,44). Péan de St. Gilles. — 4. Wird amorphes Oxydhydrat von der Zusammensetzung $Fe^2O^3,3H^2O$ zwei Jahre unter Wasser bewahrt, so wird es krystallisch, in Weinsteinsäure, Citronensäure und Essigsäure schwer löslich, aber bleibt leicht löslich in Salzsäure und hält nur noch die Hälfte des anfänglichen Wassers. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 1, 275). — Vergl. auch β (4), das so erhaltene Hydrat verglimmt nicht beim Glühen. Muck. — Das nach (2) erhaltene Hydrat ist gelb- bis ockerigbraun, bei Gehalt an Kohlensäure heller gelb, es verschluckt aus feuchter Luft ebenso viel Wasser, wie es bereits enthält und verglimmt beim Erhitzen zu Oxyd. Es bildet mit Essigsäure und Blutlaugensalz sogleich Berlinerblau, löst sich, wenn rein, mit dunkelrother Farbe in Essigsäure, die Gegenwart selbst kleiner Mengen Ammoniak verhindert die Lösung. Péan de St. Gilles.

δ. $3Fe^2O^3,5H^2O$. — Durch Eintragen von basisch-schwefels. Eisenoxyd in schmelzendes Kalihydrat, nicht zu langes Schmelzen, Auslaugen mit Wasser und Trocknen bei 100°. — Aeußerst leicht, setzt sich sehr schwer ab. Verliert beim Glühen 15,21 Proc. Wasser (Rechn. 15,79) und liefert ein hell ziegelrothes, bei stärkerem Glühen ein gelbes Oxyd. Muck.

ε. $Fe^2O^3,2H^2O$. — Oxydhydrat dieser Zusammensetzung (Rechn. 18,37 Proc. H^2O) wird erhalten: 1. Durch Fällen von Oxydsalzen mit kalter Kali- oder Natronlauge und Trocknen neben Vitriolöl. Dieses Hydrat beginnt bei 75° Wasser abzugeben; es wird auch bei jahrelangem Aufbewahren unter Wasser nicht krystallisch oder schwerlöslich. Lefort. — 2. Durch

Vermischen von Eisenvitriollösung mit Kalilauge, dann mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd und Trocknen bei 100°. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.* 1866, 107). — 3. Nach *β* (4); dieses Hydrat verglimmt nicht beim Glühen. MUCK.

ζ. $Fe^2O^3,3H^2O = Fe^2.O^6.H^6$. — Natürlich als *Limnit*. Analysen in *Dana's System*, 5. Aufl., 178. — 1. Das aus schwefels. Eisenoxyd durch Ammoniak gefällte Hydrat, ausgewaschen, in gelinder Wärme, dann ½ Stunde bei 100° getrocknet, bildet amorphe hochgelbe Körner mit 25 Proc. Wasser (Rechn. 25,23 Proc.). Unter Wasser der Frostkälte ausgesetzt, wird es zum lockeren körnigen Pulver, welches braungelb, bei 35-facher Vergrößerung deutlich krystallisch erscheint, sich schwieriger als das amorphe in organischen Säuren löst, aber gleichfalls bei 100° getrocknet, noch dieselbe Wassermenge hält (gef. 24,2 und 25,6 Proc.). WITTSTEIN (*Pharm. Viertelj.* 2, 372). Durch Gefrieren krystallisch gewordenes Oxydhydrat löst sich sehr wenig in Essigsäure von 1,03, leicht in solcher von 1,076 spec. Gew., diese Lösung ist durch ⅛ Maß Wasser theilweise fällbar. LIMBERGER (*Pharm. Viertelj.* 2, 372; *J. B.* 1853, 370).

η Lösliches Eisenoxyd. — Versetzt man wässriges Eisenchlorid allmählich mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat oder mit kohlens. Ammoniak, so lange sich die entstehenden Niederschläge noch zur rothen Flüssigkeit lösen und unterwirft die so erhaltene Lösung bei einem Gehalt von 4 bis 5 Proc. an fester Substanz der Dialyse, so wird, indem vorzugsweise Salzsäure diffundirt, die auf dem Dialysator bleibende rothe Flüssigkeit allmählich salzsäureärmer, so daß sie nach 19 Tagen auf 98,5 Proc. Oxyd nur noch 1,5 Proc. Salzsäure hält. Sie bleibt noch 20 Tage flüssig und gerinnt dann durch Abscheidung von Oxydhydrat. Eine entsprechende Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat wird durch Dialyse von essigs. Eisenoxyd erhalten, sie hält auf 94 Proc. Oxyd 6 Essigsäure. Diese Lösungen sind bei einem Gehalt von 1 Proc. an Oxydhydrat dunkelroth, sie lassen sich durch Kochen etwas concentriren und gerinnen dann, auch gerinnen sie in der Kälte durch Spuren Schwefelsäure, Alkalien, kohlens. oder schwefels. Alkalien, von Neutralsalzen, nicht aber durch Salzsäure, Salpetersäure, Weingeist oder Zucker. Das beim Gerinnen sich abscheidende Eisenoxydhydrat bildet eine tiefrothe, dem Blutkuchen ähnliche Gallerte, es zeigt die Löslichkeitsverhältnisse des gewöhnlichen frisch gefällten Oxydhydrats. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 121, 46; *J. B.* 1861, 75).

E. *Lösliches Metaeisenoxyd.* — *Modificirtes Hydrat.* — Unterscheidet sich nach PÉAN DE ST. GILLES und GRAHAM vom löslichen Eisenoxyd durch die orangerothe Farbe und das opalisirende Aussehen seiner Lösung, sowie dadurch, daß die durch Spuren Schwefelsäure oder Alkalisalz eintretenden Fällungen braun, ockerartig und in kalten conc. Säuren unlöslich sind. — 1. Erhitzt man durch Ammoniak aus Eisenchlorid gefälltes und gewaschenes ockergelbes Eisenoxydhydrat 7 bis 8 Stunden mit Wasser auf 100°, wobei es ziegelroth wird und das Wasser bis auf 9,9 Proc. verliert, so zeigt es sich unlöslich in conc. kochender Salpetersäure. Es löst sich in conc. Salzsäure erst beim Sieden oder längerem Digeriren, dagegen in Essigsäure, verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure augenblicklich zu einer rothen Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden trübe erscheint, durch Spuren von schwefels. Salzen oder

von Alkalisalzen gefällt wird, auf Zusatz von conc. Salzsäure oder Salpetersäure einen körnigen Niederschlag abscheidet, der sich in reinem Wasser löst. Es bildet mit Blutlaugensalz und Essigsäure kein Berlinerblau und verglimmt nicht beim Erhitzen. —. Eine gleiche Lösung von Metaeisenoxyd erhält man durch Erhitzen der kalt bereiteten Lösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, wobei sie plötzlich viel dunkler wird und ihren metallischen Geschmack verliert. Fällt man dieselbe mit conc. Salzsäure oder Salpetersäure und trocknet den rothbraunen körnigen Niederschlag auf unglasirtem Porzellan, so bleibt ein brauner glänzender Firniß, welcher sich in Wasser zur geschmacklosen rothen Flüssigkeit von den angegebenen Eigenschaften leicht löst. Péan de St. Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 47; *J. B.* 1855, 401). — 2. Während normales salpeters. Eisenoxyd sich auch bei 144-stündigem Erhitzen seiner Lösung nicht verändert, nehmen die Lösungen der basischen Salze Fe^2O^3,N^2O^5 und $Fe^2O^3,2N^2O^5$ die Farbe und Eigenschaften der Metaeisenoxydlösungen an, wenn sie im zugeschmolzenen Rohr 72 Stunden auf 100° erhitzt, oder mehrere Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Sie scheiden dann mit einem Tropfen Salzsäure, Salpetersäure, wässrigem schwefels. Kali oder Natron einen Niederschlag aus, welcher beim Trocknen auf unglasirtem Porzellan schwarze Blättchen mit 10,12 Proc. Wasser (Rechn. für Fe^2O^3,H^2O = 10,11) zurückläßt. Diese Blättchen (welche somit das Metaeisenoxydhydrat Graham's im reinen Zustande darstellen) lösen sich nicht in conc. Säuren. Sie lösen sich in reinem Wasser zu einer im auffallenden Lichte trüben, im durchfallenden klaren Flüssigkeit. Scheurer-Kestner (*Ann. Chim. Phys.* [3] 57, 231; *J. B.* 1859, 211). — 3. Durch Erhitzen von verdünnter Eisenchloridlösung, Fällen mit Kochsalz und baldiges Auswaschen. Debray (*Compt. rend.* 68, 913; *J. B.* 1869, 264). Vergl. Eisenchlorid.

Eisenoxydsalze. — Das Eisenoxyd ist eine schwächere Base als das Eisenoxydul. Das krystallisirte und das geglühte Eisenoxyd löst sich sehr langsam in Säuren; das frisch gefällte Hydrat löst sich leicht, falls es nicht durch Erhitzen oder Gefrieren die oben angeführten Veränderungen erlitten hatte. Auch entstehen Eisenoxydsalze durch Oxydation von Eisenoxydulsalzen und durch Auflösen von Eisen in einer oxydirenden oder mit Oxydationsmitteln vermischter Säure. — Die neutralen Eisenoxydsalze sind $Fe^2.O^6.R^6$, auch sind basische und Salze mit verschiedenen Säureradicalen bekannt. Die entwässerten Eisenoxydsalze sind meist weiß, die wasserhaltigen und die basischen braun oder braungelb; die löslichen schmecken tintenhaft, schrumpfend und röthen Lackmus. Sie verlieren beim Abdampfen und vollständiger beim Glühen ihre Säure, falls diese flüchtig ist. Entzieht man mehreren ihrer Lösungen einen Theil der Säure durch (reines oder kohlens.) Alkali, so färben sie sich dunkler rothbraun und lassen dann beim Kochen Oxydhydrat oder ein basisches Salz fallen. Herschel (*Pogg.* 25, 624). Das Eisenoxyd fällt um so reichlicher nieder, je verdünnter die Lösung ist. Die mit essigs. oder ameisens. Natron versetzte Lösung des Eisenchlorids setzt beim Kochen alles Eisen als (Metaoxydhydrat,) basisch-essigs. oder basisch-ameisens. Salz ab. Liebig (*Ann. Pharm.* 17, 51). Ueber die dunklere Farbe der Lösungen bei höherer Temperatur s. Schönbein (*Wien. Akad. Ber.* 11, 464; *J. B.* 1853, 312), Gladstone (*Phil. Mag.* [4] 14, 423; *J. B.* 1857, 71), Schiff (*Ann. Pharm.* 110, 203; *J. B.* 1859, 52). S. auch Eisenchlorid (III, 354). —

Eisen verwandelt bei abgehaltener Luft die gelösten Eisenoxydsalze in Oxydulsalze. Aehnlich wirken andere Metalle, selbst Silber in der Siedhitze, während in der Kälte ein Eisenoxydulsalz sich mit einem Silberoxydsalze unter Fällung von Silber in Eisenoxydsalz verwandelt. Ueber die Reduction der Eisenoxydsalze durch Arsen, Antimon, Wismuth, Kadmium, Blei, Eisen, Zink, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber, durch Kupferoxydul, Phosphor, Wasserstoff in statu nascendi, salpetrige Säure, Stickoxyd, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Selen- und Tellurwasserstoff und durch viele organische Verbindungen siehe SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 30, 129). — Phosphorige Säure verwandelt die Eisenoxydsalze unter Bildung von Phosphorsäure in Oxydulsalze, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 363). — Schweflige Säure reducirt die Oxydsalze sehr leicht zu Oxydulsalzen, besonders beim Erwärmen. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 281). Die Angabe von R. PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 2, 75), daß schweflige Säure dem schwefels. Eisenoxyd eine dunkelrothe Färbung ertheile, die nach einigen Stunden verschwinde, bestätigte SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 56, 357) auch für Lösungen von salzs. und salpeters. Eisenoxyd, die durch Verdünnen farblos gemacht waren. Die Färbung verschwindet in der Kälte langsam, in der Wärme schneller und wird durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure sogleich zerstört, ferner durch Schütteln mit Zink, Zinn u. a. feinzertheilten Metallen. Die Färbung beruht nach BUIGNET (*J. Pharm.* [3] 36, 321) auf der Bildung von schwefligs. Eisenoxyd; indessen wirken nach SCHÖNBEIN arsenige Säure, Wein- oder Citronsäure, Weingeist, Holzgeist, arabisches Gummi der schwefligen Säure ähnlich. — Unterschwefligs. Natron bringt mit den meisten Eisenoxydsalzen eine schnell wieder verschwindende schwarzrothe oder violette Färbung hervor. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 101). Vergl. SCHIFF (*ebendas.* 111, 366; *J. B.* 1859, 209). Die rothe Färbung erfolgt auch bei völliger Abwesenheit von Salpetersäure und verschwindet in einigen Augenblicken. GMELIN. — Durch Zinnchlorür oder durch Kochen der sauren Lösungen mit Zink werden die Oxydsalze zu Oxydulsalzen reducirt. So auch durch Trithionsäure, PERSOZ, durch viele Pflanzenstoffe. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 51, 284). — Auch die sehr verdünnte Lösung des Eisenchlorids bläut die weingeistige Lösung des Guajakharzes. UNVERDORBEN. — Schwefelwasserstoff verwandelt die Oxydsalze, welche eine stärkere Säure halten, unter Fällung von Schwefel in Oxydulsalze. Fügt man viel Schwefelwasserstoffwasser auf ein Mal hinzu, so erscheint der Schwefel vorübergehend blau (I, 2, 166). Bei Eisenchlorid (nicht bei saurem essigsaurem Eisenoxyd) entsteht zugleich, selbst in der Kälte, ein wenig Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 47, 161). — Ist das Oxyd in einer schwächeren Säure gelöst, so schlägt Schwefelwasserstoff daraus einen Theil des Eisens nieder. So aus neutralem essigs. Eisenoxyd oder aus anorganischen Salzen nach Zusatz von essigs. Natron, doch bleibt stets ein Theil des Eisens als Oxydul gelöst. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 118). — Schwefelalkalimetalle fällen alles Eisen, und zwar, wenn das Eisensalz in das überschüssige Schwefelalkalimetall gegossen wird, als schwarzes gewässertes Anderthalb-Schwefeleisen; wenn man umgekehrt verfährt, als schwarzes Gemenge von gewässertem Eisensulfür und Schwefel. BERZELIUS. Das gefällte Anderthalb-Schwefeleisen löst sich nicht in überschüssigem Schwefelalkalimetall; nur bei sehr verdünnten Lösungen bleibt es anfangs mit grüner Farbe gelöst, H. ROSE, und setzt sich beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz von Fünffach-Schwefelammonium ab. WACKENRODER. Es färbt sich an der Luft rostbraun, und löst sich leicht unter Ausscheidung von Schwefel in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. WACKENRODER. — Gewässertes Schwefelmangan, -Kobalt oder -Nickel fällen aus Eisenchlorid Anderthalb-Schwefeleisen. ANTHON.

Alle ätzenden Alkalien, in hinreichender Menge zu Eisenoxydsalzen gefügt, fällen gelbbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welches nach BERZELIUS etwas Alkali mit sich reißt und sich im Ueberschuß des Alkalis

nicht löst. — Kohlens. Ammoniak, Kali oder Natron, auch halbgesättigtes, giebt denselben Niederschlag, doch heller braun (sich beim Kochen dunkler färbend) und etwas Kohlensäure haltend, und bei größerer Concentration des Gemisches in einem Ueberschuß des kohlens. Alkalis mit rothbrauner Farbe löslich, besonders wenn die Eisenlösung sauer war. Beim Durchleiten von Chlor löst sich der Niederschlag nicht wieder auf. Wackenroder. Weinsäure und viele andere nicht flüchtige organische Verbindungen verhindern die Fällung durch Alkalien vollständig, nicht aber die durch Schwefelammonium. — Auch die kohlens. Salze von Baryt, Kalk, Magnesia, Manganoxydul, Zinkoxyd oder Kupferoxyd schlagen schon in der Kälte das Eisenoxyd völlig nieder; alles etwa vorhandene Eisenoxydul bleibt in der Lösung, falls man nicht bis zum Sieden erhitzt. Fuchs (*Schw.* 62, 184), v. Kobell (*J. pr. Chem.* 1, 81), Ebenso verhält sich kohlens. Strontian. Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors. Eisenoxyd, welches sich mit Ammoniak bräunt, und bei überschüssigem phosphors. Natron sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löst. Es löst sich in Mineralsäuren, entsteht daher in sauren Lösungen nicht, oder erst bei Zusatz von mehr phosphors. Natron und leichter in Lösungen, die man durch essigs. Natron in essigsaure verwandelte. Es löst sich in essigs. Eisenoxyd. — Arsens. Natron fällt weißes arsens. Eisenoxyd, welches sich wie das phosphors. verhält. — Bernsteins. und benzoesaure Alkalien fällen, wenn keine Säure vorwaltet, die Eisenoxydsalze hell röthlichbraun; Galläpfeltinctur färbt sie und fällt sie dann blauschwarz; Mekonsäure und mekons. Alkalien färben sie lebhaft roth. — Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelcyanmetalle ertheilen selbst sehr verdünnten Eisenoxydlösungen eine blutrothe, äußerst verdünnten eine rothgelbe Farbe. Alkalien zerstören die Färbung, indem sie das Eisenrhodanid zersetzen, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, indem sie das Oxydsalz reduciren, Salzsäure und Schwefelsäure in hinlänglicher Menge zugesetzt, indem sie die Schwefelcyanwasserstoffsäure austreiben, Salpetersäure, indem sie dieselbe zersetzt. Auch Essig-, Oxal-, Wein-, Jod-, Phosphor- oder Arsensäure zerstören die Färbung, Barfoed, ferner nach Dellfs (*N. Jahrb. Pharm.* 12, 233) weins., traubens., äpfels. und citrons. Alkalien. Ueber das Verhalten der Lösung in der Hitze siehe Schiff (*Ann. Pharm.* 110, 203; *J. B.* 1859, 52). Ueber eine Schärfung der Reaction s. Natanson (*Ann. Pharm.* 130, 246), Erlenmeyer (*Zeitschr. Chem.* 1864, 637), Natanson (*ebendas.* 1865, 444). — Ferrocyankalium fällt auch bei großer Verdünnung in Salzsäure unlösliches Berlinerblau. Ferridcyankalium färbt die Eisenoxydsalze [s. Warrington (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 27; *J. B.* 1865, 716)] ohne Fällung. Oxalsäure färbt sie gelblich ohne Fällung. — Alle nicht in Wasser löslichen Eisenoxydsalze lösen sich in Salzsäure oder werden dadurch zersetzt. In Salmiaklösung sind sie nicht löslich. Brett.

E. *Eisensäure.* Siehe eisens. Kali.

Eisen und Wasserstoff.

Ein gasförmiger Eisenwasserstoff, durch Auflösen von Eisen in Säuren sich in geringer Menge bildend, wurde zuerst von Thomson (Dessen *Syst. d. Chem.*, übers. v. Wolff, 1805, 1, 186); dann von Dupasquier (*Compt. rend.* 14, 511; *J. pr. Chem.* 26, 184) angenommen; seine Nichtexistenz in dem so gebildeten Wasserstoff jedoch vollständig von Fresenius u. Schlossberger (*Ann. Pharm.* 51, 413; *Chem. Centr.* 1844, 897) bewiesen. Nach Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* 9, 9; *J. B.* 1858, 190) bildet sich beim Auflösen von verzinntem Eisenblech (nicht von getrennten Stücken Zinn und Eisen)

ein an Eisenwasserstoff reicher Wasserstoff, während CAMERON (*Chem. News* 2, 181; *J. B.* 1860, 181) nach anderen Versuchen sich gegen die Existenz dieser Verbindung ausspricht.

Fester Eisenwasserstoff. — Eisenjodür, welches sich unter Aether befindet, wird mit überschüssigem, mit seinem gleichen Volum Aether verdünntem Zinkäthyl übergossen. Es findet reichliche Gasentwicklung statt und die Temperatur steigt. Beim Abkühlen in Eiswasser verlangsamt sich die Gasentwicklung, aber auch hierbei entwickelt sich reichlich Gas (zu 65 bis 90 Proc. aus Aethylen bestehend, das Uebrige aus Aethyl, Aethylwasserstoff und Wasserstoff). Der mit reinem Aether gewaschene Rückstand ist ein schwarzes, metallischem Eisen ähnliches Pulver, das beim Erwärmen Wasserstoff entwickelt, in trockner Luft sich unverändert aufbewahren läßt, mit destillirtem Wasser Wasserstoff entwickelt unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxydul (was durch Wasserstoff reducirtes Eisen nicht thut), aber immer metallisches Eisen enthält. WANKLYN u. CARIUS (*Ann. Pharm.* 120, 69; *J. B.* 1861, 563).

Eisen und Kohlenstoff.

Das Eisen nimmt Kohlenstoff auf: 1. bei der Reduction eines Eisenerzes mit überschüssiger Kohle in zum Schmelzen hinreichender Hitze; 2. bei starkem Erhitzen oder Schmelzen von Eisen in Berührung mit Zuckerkohle, Graphit oder Diamant. MORVEAU u. CLOUET (*Scher. J.* 4, 170; *Gilb.* 3, 65). MACKENZIE (*Scher. J.* 5, 366). MARGUERITTE (*Compt. rend.* 59, 139; *J. B.* 1864, 258). — 3. Bei langsamem und nur bis zur Erweichung steigendem Glühen mit kohlenstoffhaltigen Körpern, so mit Kohlenpulver; Steinkohlengas, MACKINTOSH (*J. pr. Chem.* 2, 233); Gußeisen, GAULTIER (*J. Pharm.* 13, 18), DEGEN (*Ann. Pharm.* 29, 261); Kohlenoxyd, CLOUET, STAMMER (*Pogg.* 82, 136), MARGUERITTE (*Compt. rend.* 59, 185); Kohlensäure, STAMMER. Nach LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 403, 417) wird reines Eisen in reinem Kohlenoxyd nicht gekohlt; auch nach GRUNER (*Compt. rend.* 73, 28; *Chem. Centr.* 1871, 521) scheidet Eisen aus dem Kohlenoxyd um so weniger Kohle, je freier es von jeder Beimengung von Oxyd ist, ganz oxydfreies gar keine. — Bei der Einwirkung von Kohlenwasserstoff auf Eisen scheidet sich nach COLQUHOUN (*N. Ann. Phil.* July 1826, 1; Sept., 192) haarförmige Kohle ab; bei Einwirkung von Kohlenoxyd nehmen bei heftiger, etwa achttägiger Glühhitze 100 Th. Eisen 70,23 Th. Kohle auf, jedoch besteht das Product aus zwei Schichten, einer eisenreicheren geschmolzenen und einer kohlenreicheren pulvrigen, STAMMER; bei 300 bis 400° scheidet oxydhaltiges Eisen aus dem Kohlenoxyd bedeutende Mengen von pulvriger, 5 bis 7 Proc. Eisen haltender Kohle (amorphem Graphit). LOWTHIAN BELL und GRUNER. Vergl. DEVILLE's Versuche über Dissociation des Kohlenoxyds (*Compt. rend.* 59, 883; *J. B.* 1864, 128).

Alles hüttenmäßig dargestellte Eisen ist kohlehaltig. Nach dem kleineren oder größeren Kohlegehalt unterscheidet man drei Hauptsorten: *Stabeisen*, *Stahl* und *Gußeisen*.

a. *Stabeisen.* Wird aus Gußeisen durch oxydirendes Schmelzen, das *Eisenfrischen* oder den *Frischproceß*, gewonnen. Hierbei verbrennt ein Theil des Eisens zu Oxydoxydul, welches in die übrige Eisenmasse eingeknetet, unter Rückbildung von Eisen die Oxydation der fremden Bestandtheile bewirkt. Der Kohlenstoff entweicht als Kohlenoxyd, Silicium und Phosphor verbrennen zu Kieselsäure und Phosphorsäure und vereinigen sich als solche mit Eisenoxydul zu Schlacke, der *Eisenfrischschlacke*. Das hierbei allmählich reiner werdende Eisen geht aus dem geschmolzenen Zustande in einen weichen zähen über und wird zuletzt als poröse Masse er-

halten, aus welcher man unter dem Hammer oder zwischen Walzen den Rest der Schlacke auspreßt. — Diese Oxydation erfolgt entweder durch Schmelzung mit Gebläse und Holzkohlen, *Frischarbeit auf Heerden*, oder mit der Steinkohlenflamme in Flammöfen, *Puddlingsarbeit*. — Stabeisen hält höchstens 0.5 Proc. Kohle, das weiche weniger als das harte; es unterscheidet sich dadurch von dem kohlenstoffreicheren Stahl, daß es, nach dem Glühen in Wasser abgelöscht, nicht spröde und nicht bedeutend härter wird. — Von lichtgrauem Bruche; nach dem Poliren sehr glänzend; von sehnigem, zackigem Gefüge. Erweicht in der Rothgluth und läßt sich in der Weißgluth schweißen; schmilzt erst in heftigster Weißgluth. Spec. Gew. 7,7. Wird leicht magnetisch, verliert aber den Magnetismus bald wieder. S. auch III, 297. — Wird durch Erschütterung oder Hitze krystallisch. Gleichzeitig nimmt das spec. Gew. bemerklich ab. HAUSMANN (*Gött. Nachr.* 1855, Nr. 11, 143). WÖHLER (*Pogg.* 26, 182) fand Eisenplatten, welche, unter dem Roste des Hoheisenofens eingemauert, während des Schmelzproceßes einer heftigen Glühhitze ausgesetzt waren, nach den Flächen des Würfels spaltbar. — Die eisernen Verankerungen in den Hohöfen sind stets krystallisch; bisweilen finden sich auf dem Bruche Würfel von 3 Linien Seite. BERZELIUS (*J. B.* 13, 116). BREQUET (*Chem. News* 6, 261; *J. B.* 1862, 190). — AUGUSTIN (*J. Pharm.* [3] 16, 81; *J. B.* 1849, 281) fand auf den Bruchflächen lange gebrauchter Gewehrläufe deutliche Würfel. KOHN (*Wien. Akad. Ber.* 6, 149; *J. B.* 1851, 76) beobachtete, daß besonders Torsionen den krystallischen Zustand herbeiführen. — Nach PRESTEL (*Jahrb. d. k. k. Reichsanstalt* 5, 866) zeigte ein Eisenstab aus dem Roste eines Dampfschiffsfeuerraums die Widmanstätten'schen Figuren. Vgl. *Dingl.* 148, 157. ARMSTRONG (*Polyt. Notizbl.* 1861, 45; *J. B.* 1861, 896). GURLT (*Dingl.* 160, 131; *J. B.* 1861, 896). — Geschmolzenes Stabeisen ist in der Kälte weich und zähe. RILEY (*Civil Engen. a. Architects J.* 1857, 354). Ein Rohr von solchem Eisen läßt sich in der Kälte leicht ausziehen, wird es bei starker Hitze mit Wasserstoff gefüllt und verschlossen, so erzeugt die endosmotische Wirksamkeit der Metallmoleküle in demselben ein fast vollständiges Vacuum. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 57, 965; *J. B.* 1863, 27). GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 401, 503; *Ann. Pharm. Suppl.* 5, 1). — Dünner Eisendrath, mit Kalilauge und Wasser gereinigt, gab bei zweistündigem Erhitzen im Vacuum 7,94, bei 7-stündigem 12,5 Vol. eines Gasgemenges, hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestehend. Solches im Vacuum geglühte Eisen absorbirt bei dunkler Rothgluth 0,46 Vol. Wasserstoff, 4,15 Vol. Kohlenoxyd. Mit Kohlenoxyd gesättigtes Eisen bleibt weich und läßt sich nicht härten. GRAHAM.

b. *Stahl.* — *Darstellung. α. Frischstahl. Puddlingsstahl.* Roheisen, welches außer Kohlenstoff und Mangan wenig Beimischungen enthält, wird wie bei der Stabeisenfabrikation durch Frischen oder Puddeln theilweise, jedoch minder vollständig entkohlt. — *β. Cämentstahl.* Reines Stabeisen wird in dünnen Stangen in Kohlenpulver eingebettet und 5 bis 8 Tage lang rothgeglüht. — *γ. Gußstahl.* 1. Man schmilzt Cämentstahl unter einer Decke von Glaspulver entweder für sich oder mit 1 bis 2 Proc. Kohle. — 2. Man leitet durch geschmolzenes graues Gußeisen einen kräftigen Luftstrom (wodurch eine Flamme von brennendem Kohlenoxyd entsteht und das Gußeisen sich in verkohltes, verbranntes Eisen verwandelt) und setzt dann geschmolzenes weißes, stark manganhaltiges Gußeisen hinzu. So geschieht das *Bessemern* in England. In Schweden treibt man die Entkohlung nur bis zur Stahlbildung. — *δ. Flußstahl.* Durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen.

— Der Stahl hält von 0,6 bis 1,9 Proc. Kohlenstoff, dann auch Mangan, Silicium, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Arsen. — Etwas weißer als Eisen. Geglüht oder geschmolzen und langsam erkaltet ist er weich, doch etwas härter als Eisen, schnell erkaltet sehr hart, elastisch und spröde, um so mehr, je größer der Kohlenstoffgehalt. — Spec. Gew. etwa 7,8, des gewöhnlichen Stahls 7,795, des gehärteten Gußstahls 7,658, des nicht gehärteten 7,929, des noch einmal für sich umgeschmolzenen im gehärteten Zustande 7,765, im nicht gehärteten 8,092. ELSNER. Der Schmelzpunct des Stahls liegt viel niedriger als der des Stabeisens, höher als der des Gußeisens. Der Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an als das Eisen, hält ihn aber viel fester.

c. *Gußeisen. Roheisen.* — *Bildung.* III, 295, c. Hält 2,3 bis 5,6 Proc. Kohlenstoff neben vielen anderen Beimengungen. Siehe DÜRRE (*Ueber d. Constit. des Roheisens*, Leipzig 1868), wo alle bisherigen Auffassungen zusammengestellt und zahlreiche Beobachtungen über die Krystallisation und das specifische Gewicht des Roheisens gesammelt sind. — *α. Graues.* — Blättrig oder körnig, bisweilen krystallisch. — In den Höhlungen einer großen Walze aus Gußeisen fand WÖHLER Oktaeder. CORNUEL (*Compt. rend.* 35, 961; *J. B.* 1852, 397) beobachtete Würfelflächen an dem Gußeisen aus einem Puddlingsofen. Vgl. HAUSMANN (*Gött. Nachr.* 1858 Nr. 10, 109). — In einer Blase eines aus halbirtem Roheisen gegossenen Radkranzes fand v. CARNALL (*Ztschr. d. deutschen geol. Ges.* 10, 230; *J. B.* 1859, 202) gut ausgebildete Oktaeder. — Schmilzt bei einer viel höheren Temperatur als das weiße Roheisen und geht fast unmittelbar aus dem festen in den flüssigen Zustand über. Wenig hart, leicht zu feilen, bohren und drehen. Wird bei langsamem Erkalten des geschmolzenen Roheisens erhalten, wodurch der Kohlenstoff sich theilweise als Graphit abscheidet, welcher beim Lösen in Salzsäure zurückbleibt, nebst einer eigenthümlichen Siliciumverbindung. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 127, 257; *J. B.* 1863, 207). — *β. Weißes. Spiegeleisen.* — Silberweiß, großblättrig. Wahrscheinlich rhombisch. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.* 1863, 188; *J. B.* 1863, 261). Vgl. KARSTEN (*Handb. d. Eisenhüttenkunde*, 3. Aufl., 1, 181). HAUSMANN (*Abhandl. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen* 4; *Gött. Nachr.* 1858, Nr. 10, 109). — Sehr hart und spröde. Wird bei raschem Erkalten des Roheisens gewonnen, wodurch aller (oder fast aller) Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden bleibt. Löst sich in Salzsäure ohne Abscheidung von Kohlenstoff, aber unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Siehe HAHN (*Ann. Pharm.* 129, 57; *J. B.* 1864, 265).

A. *Kohlenstoffeisen.* — a. Fe^8C^2. — Kommt nicht selten in grauem Roheisen vor, krystallisirt in gestrickten Oktaedern, hat 7,15 spec. Gew., ist eisengrau, weniger hart und spröde als Fe^4C und weniger schmelzbar. GURLT (*Polyt. Centralbl.* 1856, 366; *J. B.* 1856, 781). Nach TUNNER (*Polyt. Centralbl.* 1861, 1227) kommt die reguläre Krystallform nur dem reinen Eisen zu, und das einzige Kohleneisen ist Fe^4C.

	Krystallisirt.		GURLT.
8 Fe	448	97,39	97,46
C	12	2,61	2,54
Fe^8C	460	100,00	100,00

Die Analyse ist nach Abzug von 2,84 Proc. Graphit, 0,26 Silicium, 0,24 Schwefel, Phosphor und Verlust berechnet.

b. Fe^4C. — Durch ein- oder mehrmaliges Schmelzen von zerkleinertem Eisen oder Stahl mit Kohlenpulver erhält man ein dunkelgraues,

schmelzbares Kohleneisen von breitblätterigem Gefüge, welches sich im Mörser pulvern läßt. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 183). Auch durch längere Cämentation erhält man diese Verbindung. BUTTERY. KARSTEN. Wie es scheint, nehmen 4 At. Eisen mit überschüssiger Kohle heftig geglüht oder geschmolzen, höchstens 1 At. Kohlenstoff auf. Das Spiegeleisen besteht bisweilen nur aus dieser Verbindung. KARSTEN (*J. pr. Chem.* 40, 229; *J. B.* 1847 u. 1848, 1017).

			FARADAY u. STODART.	KARSTEN. Spiegeleisen.
4 Fe	224	94,91	94,36	
C	12	5,09	5,64	5,59
Fe^4C	236	100,00	100,00	

c. FeC^2. — Eisencyanür oder Ferrocyanammonium läßt bei abgehaltener Luft erhitzt, ein Kohlenstoffeisen, welches bei stärkerem Erhitzen im Stickgase, ohne alle chemische Veränderung, ein Erglimmen zeigt. Schwarzes, lockeres Pulver, welches an der Luft bei geringer Erhitzung wie Zunder zu Eisenoxyd von gleichem Gewichte verbrennt. BERZELIUS.

Die übrigen beschriebenen Kohlenstoffeisenverbindungen, wie Fe^2C^3 (beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefäßen, PROUST, ITTNER, BERZELIUS), FeC^3 oder Fe^2C^3 oder FeC (bei der Einwirkung von verdünnter Salz-, Essig- oder Schwefelsäure, Brom- oder Jodwasser auf ungehärteten Stahl oder graues Gußeisen oder Gußstahl, KARSTEN, CALVERT, BERTHIER) haben nicht den Charakter chemischer Verbindungen.

B. *Kohlensaures Eisenoxydul.* — a. *Gesättigtes.* *α. Wasserfreies.* — Natürlich als *Eisenspath.* — Durch 12- bis 36-stündiges Erhitzen von gelöstem Eisenvitriol mit halbgesättigtem kohlens. Natron auf 150° und darüber oder von Eisenchlorür mit kohlens. Kalk auf 130 bis 200° in verschlossenen Röhren. — Krystallischer, graulich weißer, aus mikroskopischen Rhomboedern bestehender Sand, durch verdünnte Säuren kaum angreifbar; an trockner Luft fast unveränderlich, an feuchter sehr langsam eine blonde Färbung annehmend. Um so unveränderlicher und heller, je höher die Darstellungstemperatur. SÉNARMONT (*Compt. rend.* 28, 693; *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 129; *J. B.* 1849, 225; 1850, 255). — Der Eisenspath krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. R : R = 107°. In den Krystallen herrscht meistens R vor; doch finden sich daneben noch die Rhomboeder 4R, —5R, —2R, —½R; das Skalenoeder R^3, die Prismen ∞R und ∞P2, sowie das basische Pinakoid. Die Flächen von R in der Regel sattelförmig gekrümmt; häufig derb in groß- bis kleinkörnigen Aggregaten, in traubigen Massen, dicht. Spaltbar vollkommen parallel R. Glasglänzend, aschgrau bis braun, bisweilen weiß. Specifisches Gewicht 3,7 bis 3,9. Härte 3,5 bis 4,5. — Der Eisenspath läßt beim Glühen unter Entwicklung von 4 Maß Kohlensäure und 1 Maß Kohlenoxyd schwarzes, magnetisches Eisenoxydoxydul. $5Fe.O^2.CO = 3FeO,Fe^2O^3 + 4CO^2 + CO$. DÖBEREINER (*Schw.* 28, 43). Er läßt nach FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 168) einen Rückstand, der viel reicher an Oxydul ist, als Magneteisen. Nach KRÄMER (*Arch. Pharm.* [2] 41, 29) ist der Rückstand Magneteisen, nach GLASSON (*Ann. Pharm.* 62, 89) ist er $4FeO,Fe^2O^3$, nach Ersterem entwickeln sich 2 Maß Kohlensäure auf 1 Maß Kohlenoxyd, nach Letzterem 5 auf 1 Maß. — Kalihydrat verwandelt, jedoch nur bei stärkerem Erhitzen, den Eisenspath unter Entziehung von Kohlenoxyd in Oxydoxydul. DÖBEREINER. An feuchter Luft verwandelt er sich nur sehr langsam in Eisenoxydhydrat. In einem Strom Chlor erhitzt, liefert er sublimirtes Eisenchlorid und zurückbleibendes Eisenoxyd, welchem bei zu wenig Chlor Eisenchlorür beigemengt bleibt. $6(Fe.O^2.CO) + 6Cl = 2Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6 + 6CO^2$. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 29, 253). — Salzsäure löst den Eisenspath nur langsam unter Kohlensäureentwicklung.

Er löst sich nach Brett nicht in wässrigem Salmiak oder salpeters. Ammoniak, nach Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] 9, 441) langsam beim Kochen mit Salmiaklösung.

			Bischof. Natürliches.	Sénarmont. Künstliches.
FeO	72	62,07	60,00	62,05
CO^2	44	37,93	38,16	38,17
Kalk			1,84	
$Fe.O^2.CO$	116	100,00	100,00	100,22

Der Eisenspath hält gewöhnlich kohlens. Kalk, Magnesia, Manganoxydul in wechselnden Mengen. Vgl. die Analysen in Dana's *Syst.* 5. Ed. 690.

β. Gewässertes. — Ist als weißes, wenig veränderliches, durch Säuren in der Kälte kaum zersetzbares Mineral vorgefunden. Massieu (*Compt. rend.* 59, 238; *J. B.* 1864, 861). — Fällt beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlens. Kali oder Natron in dicken weißen Flocken nieder, die sich an der Luft unter Anziehung von Sauerstoff und Entwicklung der Kohlensäure erst schmutziggrün färben, dann in gelbbraunes Eisenoxydhydrat übergehen. Es hält schwer, den Niederschlag zu waschen und zu trocknen, ohne daß er diese Veränderung in bedeutendem Maße erleidet. Die Fällung wird bei möglichst abgehaltener Luft (unter Kohlensäure), wohl am besten in der Siedhitze und unter Anwendung überschüssigen kohlens. Natrons vorgenommen. Vergl. J. A. Buchner, Daum, L. A. Buchner, F. W. Schmid (*Repert.* 16, 235; 41, 279 u. 285; 61, 210; 67, 270); Bolle (*Berl. Jahrb.* 33, 1, 124); Fölix (*Br. Arch.* 38, 149); Wilkens, Klauer (*Ann. Pharm.* 10, 86; 19, 129); Vallet (*J. Pharm.* 24, 189); Arcularius (*Arch. Pharm.* [2] 35, 36); Wittstein (*Buchn. Repert.* 25, 65); Meillet (*J. Pharm.* 1844, 420); Bucholz u. Döbereiner (*Arch. Pharm.* [2] 43, 8); Mohr (*Otto's Lehrb. d. anorg. Chem.* 3. Aufl., 2, 767). — Grünweißes oder dunkelgrünes (in völlig reinem Zustande weißes, de Luca), ziemlich schweres, feines, geschmackloses Pulver. Bei abgehaltener Luft geglüht, liefert es Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd und läßt magnetisches Oxydoxydul, welches, in verschlossenen Gefäßen erkaltet, sich an der Luft entzündet. — Beim Glühen an der Luft läßt es 59,5 bis 60 Proc. Oxyd (Rechn. 59,70). Wittstein. — Völlig trocken wird es an der Luft in einigen Tagen völlig zu Oxydhydrat. Nicht gut getrocknet oxydirt es sich an der Luft schnell unter Erhitzung. Die oxydirte Masse wird, so lange sie noch Oxydul enthält, vom Magnet angezogen, welche Eigenschaft beim Glühen nach und nach verschwindet; das reine Oxydulsalz wird nicht angezogen. De Luca (*Compt. rend.* 55, 615; *J. B.* 1862, 192). Liefert beim Glühen ein oxydulfreies magnetisches Oxyd. Malaguti. Vgl. Eisenoxyd.

			Wittstein.	Malaguti. Natürliches.
FeO	72	53,73	52,5	52,77
CO^2	44	32,83	32,2	32,00
H^2O	18	13,44	15,3	15,23
$Fe.O^2.CO,H^2O$	134	100,00	100,0	100,00

Wittstein's Analyse ist nach Abzug von 11 Proc. Eisenoxydhydrat, Malaguti's (bei Massieu) nach Abzug von 17 Proc. Sand berechnet.

b. *Saures, wässriges.* — Durch Auflösen von a, *α*, *β* oder von metallischem Eisen, welches dabei Wasserstoff entwickelt, in wässriger Kohlensäure bei abgehaltener Luft. — Gegenwart von kohlens. Alkalien scheint die Löslichkeit des kohlens. Eisenoxyduls in kohlensäurehaltigem Wasser zu vermindern. Durch Suspendiren von fein vertheiltem reducirtem Eisen in Wasser lassen sich bei mehrstündigem Durchleiten von Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck Lösungen erhalten, welche auf 10000 Th. Wasser 9,1 $Fe.O^2.CO$ halten. Hauer (*J. pr. Chem.* 81, 391; *J. B.* 1860, 189). Eisenspath löst sich unter einem Druck von 4 bis 6 At-

mosphären in 1381 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zu einer farblosen Lösung, die in der Siedhitze einen schwarzen amorphen Niederschlag abscheidet. Wagner (*Anal. Zeitschr.* 6, 167; *J. B.* 1867, 136). — Die schwach eisenhaft schmeckende Lösung zersetzt sich schon bei geringem Luftzutritt unter Fällung von Eisenoxydhydrat; sie wird durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt und nach Pfaff durch Galläpfeltinctur purpurn gefärbt. Nach Vauquelin (*J. Pharm.* 13, 266) giebt Schwefelwasserstoff mit der Lösung erst an der Luft nach einigen Stunden den schwarzen Niederschlag, im Verhältniß wie die Kohlensäure entweicht.

C. *Kohlensaures Eisenoxyd?* — Der aus einem Eisenoxydulsalz durch kohlens. Alkali erhaltene Niederschlag, gut gewaschen und 1/4 Jahr lang in dünnen Schichten der feuchten Kellerluft dargeboten, hält 71,4 Proc. Eisenoxyd (ganz frei von Oxydul), 8,3 Kohlensäure und 20,0 Wasser. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 44, 326; *J. Pharm.* 16, 524). Vgl. Scheermesser (*Ann. d. Landwirthsch.* 10, 50). — Das aus salpeters. Eisenoxyd durch kohlens. Kali Gefällte ist nach hinlänglichem Auswaschen mit kaltem Wasser Oxydhydrat, ganz frei von Kohlensäure. Gmelin. Nach Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, 502; *J. B.* 1856, 551) hält der durch kohlens. Alkali aus einem Eisenoxydsalz gefällte Niederschlag nach völligem Auswaschen noch Kohlensäure, bei 100° getrocknet 88,47 Proc. Eisenoxyd, 10,17 Wasser und 1,36 Kohlensäure, welche letztere bei 165° entweicht. Nach Lefort hält er 2 bis 4 Proc. Kohlensäure. — Wallace (*Chem. Gaz.* 1858, 410; *J. B.* 1858, 71) fällte kalte und verdünnte Lösungen durch kohlensaures Natron. Die mit kaltem Wasser gewaschenen, bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsäure getrockneten Niederschläge ergaben (aus Eisenchlorid): $3Fe^2O^3$, CO^2, $6H^2O$ (bei 100° getrocknet $2H^2O$ weniger); aus salpeters. Eisenoxyd: $9Fe^2O^3$, CO^2, $12H^2O$. — In dem aus Eisenchlorid durch kohlens. Ammoniak gefällten lufttrocknen Niederschlage fand Barratt (*Chem. News* 1, 110; *J. B.* 1860, 69): $3Fe^2O^3$, CO^2, $8H^2O$; bei 100° gingen $4H^2O$ fort. — Parkmann (*Sill. Am. J.* [2] 34, 321; *J. B.* 1862, 49) fand in dem aus Eisenkalialaun durch kohlens. Natron kalt gefällten, nicht ausgewaschenen, nur scharf ausgepreßten Niederschlage das Verhältniß $Fe^2O^3 : CO^2$.

Eisen und Bor.

Nach Arfvedsons Versuchen scheint kein *Boreisen* zu existiren. (Vgl. I, 2, 92). Das von Lassaigne (*J. Chim. méd.* 3, 535) durch Glühen von bors. Eisenoxyd in einem Strom Wasserstoff erhaltene Boreisen war vielleicht ein Gemenge von Eisen und Borsäure. Gmelin. — Fremy (*Wurtz' Dictionn. de Chim.* 1, 1417) erhielt ein krystallisches Boreisen, indem er Chlorbor über krystallisches Eisen leitete.

A. *Borsaures Eisenoxydul.* — Borax schlägt aus aufgelöstem schwefels. Eisenoxydul ein blaßgelbes Pulver nieder, welches vor dem Löthrohr zu einer Glaskugel schmilzt. Scheele, und dem sich durch Wasser viel Säure entziehen läßt. Der Niederschlag ist graugrün und verliert beim Auswaschen alle Säure. Tünnermann (*Kastn. Arch.* 20, 21).

B. *Borsaures Eisenoxyd.* — Natürlich als *Lagonit.* — Gelbliches, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und dann zu einem Glase schmilzt. Berzelius (*Lehrb.*). Der Lagonit ist gelb, ockerig und hält 36,26 Proc. Fe^2O^3, 47,95 B^2O^3, 14,02 H^2O, 1,77 CaO, MgO und Verlust (Rechn. für $Fe^2.O^6.(BO)^6$, $3H^2O$ = 37,8, 49,5, 12,7). Bechi (*Sill. Am. J.* [2] 17, 129). Eisenammoniumalaun giebt, kalt mit überschüssigem einfach-bors. Natron gefällt, einen voluminösen Niederschlag, der unausgewaschen bei 100° getrocknet $4Fe^2O^3$, Na^2O, $5B^2O^3$, $6H^2O$ hält; beim Trocknen keine Kohlensäure anzieht, aber durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 100° zu $6Fe^2O^3$, B^2O^3, $6H^2O$ wird. Auf dieselbe Weise erhält man mit Borax $4Fe^2O^3$, Na^2O, $6B^2O^3$, $9H^2O$ und $9Fe^2O^3$, B^2O^3, $9H^2O$. H. Rose (*Pogg.* 89, 473; *J. B.* 1853, 318).

Eisen und Phosphor.

A. *Phosphoreisen.* — Von BERGMAN (*Opusc.* 3, 109) und MEYER (*Schr. d. Berlin. Ges. naturf. Freunde* 1781, 2, 334) in kaltbrüchigem Eisen gefunden und als ein eigenes Metall, *Siderum*, *Hydrosiderum*, *Wassereisen* angesehen; später von MEYER, KLAPROTH und SCHEELE als Phosphoreisen erkannt. — a. Fe^2P. — Man glüht phosphors. Eisenoxydul mit $^1/_4$ Kienruß, BERZELIUS, unter einer Kochsalzdecke, und zwar so lange, bis alles zum Fluß gekommen ist; oder $3^1/_3$ Th. wasserfreies phosphors. Eisenoxyd mit 1 Th. Kienruß unter Kochsalz und zieht mit verdünnter Salzsäure aus. FREESE (*Pogg.* 132, 225; *J. B.* 1867, 282). Glüht man ohne Kochsalzdecke bis sämmtliche Kohle aus dem Tiegel verschwunden ist, so erhält man nur Eisenphosphat; glüht man ohne Kochsalz nur so lange, daß der untere Theil der Beschickung zum Fluß kommt, so ist das Phosphoreisen durch Kohleneisen verunreinigt, wodurch der Schmelzpunct bedeutend erniedrigt wird. — Dieses Phosphoreisen entsteht immer, wenn Substanzen, die Phosphorsäure und Eisen enthalten, mit Kohle gemengt und geglüht werden. FREESE. Vergl. PELLETIER (*Crells Ann.* 1796, 2, 148). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 180). WÖHLER (*Pogg.* 17, 178). STRUVE (*N. Petersb. Acad. Bull.* 1860, 467; *J. B.* 1860, 77). PERCY (*Wurtz' Dictionn.* 1, 1417). BOBLIQUE (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 247; *J. B.* 1866, 854). Immer ist das so dargestellte Phosphoreisen mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, um phosphors. Eisenoxyd und Kohleneisen auszuziehen. FREESE. — Hellgrau, metallisch, nicht magnetisch. Spec. Gew. 5,74. Aeußerst strengflüssig, wenn nicht ganz unschmelzbar. Läßt sich unzersetzt in Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd glühen. Bei Luftzutritt geglüht, verbrennen 100 Th., ohne daß sich Phosphor verflüchtigt, zu 159 Th. phosphors. Eisenoxyd, $2Fe^2O^3,P^2O^5$ (Rechn. 161,55). — Löst sich in Königswasser, aber langsamer als b und c; und in Salpetersäure von beliebiger Stärke, indem aller Phosphor zu Phosphorsäure wird. Löst sich nach längerem Digeriren vollständig in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure, indem $^3/_8$ ($^1/_2$, STRUVE) des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung gehen, während $^5/_8$ ($^1/_2$, STRUVE) als Phosphorwasserstoff entweichen. In conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen schneller unter Entwicklung von schwefliger Säure, wobei aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. FREESE.

			FREESE.	BERZELIUS.	STRUVE.
2 Fe	112	78,32	78,62	76,81	76,23
P	31	21,68	21,40	23,19	23,44
Fe^2P	143	100,00	100,02	100,00	99,67

b. Fe^4P^3. — Man reducirt phosphors. Eisenoxyd durch vierstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrome bis zur hellsten Weißgluth, wobei das wasserfreie Salz 55,01 Proc. Rückstand (Rechn. 55,42) läßt. STRUVE. Nach FREESE erhält man so nur pyrophosphors. Eisenoxydul. — Grauweiße, metallglänzende, unmagnetische, nicht geschmolzene Masse. An der Luft unveränderlich; löst sich leicht in Salpeter- oder Salpetersalzsäure, wobei aller Phosphor als Phosphorsäure in Lösung geht, sehr langsam in kochender concentrirter Salzsäure, wobei nur die Hälfte des Phosphors Phosphorsäure bildet, die andere Hälfte als Phosphorwasserstoff entweicht. STRUVE.

			STRUVE (Mittel).
4 Fe	224	70,64	71,67
3 P	93	29,36	28,30
Fe^4P	317	100,00	99,97

c. FeP. — 1. Man erhitzt fein vertheiltes Eisen in Phosphordampf, den man mit Hülfe von Wasserstoff überleitet. Die Verbindung erfolgt bei anfangender Rothgluth unter Feuererscheinung. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 1849, 301). HVOSLEF (*Ann. Pharm.* 100, 99; *J. B.* 1856, 284). STRUVE. FREESE wendet amorphen Phosphor an und ein 2 Fuß langes, zweimal verengtes Glasrohr. — 2. Durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoff über trocknes Eisenchlorid, wobei Erhitzung eintritt; schließlich unter Erwärmen. $Fe^2Cl^6 + 2PH^3 = 2FeP + 6HCl$. FREESE. H. ROSE (*Pogg.* 24, 301). — 3. Durch Erhitzen von Eisensulfür (durch Glühen von Magnetkies in Wasserstoff erhalten) in Phosphorwasserstoff. FREESE. — Grau, schwach zusammengesintert, HVOSLEF; bläulichgraues Pulver von 5,21 spec. Gew., nach (2) schwarz, FREESE, nicht magnetisch, HVOSLEF, FREESE, bei gewöhnlicher Temp. unveränderlich, läßt sich in Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff ohne Zersetzung und ohne Spur von Schmelzung glühen. Dagegen verliert es durch dreistündiges Glühen in Kohlenoxyd 4,31 Proc. Phosphor. FREESE. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit Phosphorflamme, HVOSLEF, ohne Rauch zu 170,4 Proc. eines geschmolzenen, bläulichgrauen Eisenoxydoxydulphosphats. — Löst sich schnell und vollständig in Königswasser, FREESE, langsam, STRUVE, FREESE (nicht, HVOSLEF), in Salpetersäure unter Entwicklung von salpetriger Säure zu phosphors. Eisenoxyd. Löst sich beim Erhitzen mit Salzsäure sehr langsam, STRUVE, FREESE (nicht, HVOSLEF), indem $^3/_8$ des Phosphors, FREESE, $^3/_5$, STRUVE, als Phosphorsäure in Lösung gehen, während $^5/_8$, FREESE, $^2/_5$, STRUVE, als Phosphorwasserstoff entweichen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es noch langsamer angegriffen unter spärlicher Phosphorwasserstoffentwicklung, während die Lösung Phosphorsäure hält; gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie a. FREESE.

			SCHRÖTTER. 1.	HVOSLEF. 1.	FREESE. 1.	FREESE. 2.	FREESE. 3.
Fe	56	64,37	63,65	64,12	64,88	64,96	64,98
P	31	35,63	36,35	35,88	34,74	34,86	35,18
FeP	87	100,00	100,00	100,00	99,62	99,82	100,16

d. Fe^3P^4. — 1. Man zersetzt gelinde erhitzten Schwefelkies durch darüber geleitetes Phosphorwasserstoffgas. $3FeS^2 + 4PH^3 = Fe^3P^4 + 6H^2S$. H. ROSE (*Pogg.* 6, 212; 24, 333). — 2. Beim Erhitzen von durch Wasserstoff reducirtem Eisen in einem Strom von trocknem Phosphorwasserstoff. Das Erhitzen darf erst geschehen, wenn die Röhren (vergl. c) ganz mit Phosphorwasserstoff gefüllt sind. Bei Anwendung von 3 bis 4 Grm. Eisen ist 4- bis 5-stündiges Erhitzen in Phosphorwasserstoff nöthig. FREESE. — 3. In gleicher Weise aus wasserfreiem, nicht geschmolzenem Eisenchlorür: $3FeCl^2 + 4PH^3 + Fe^3P^4 + 6HCl + 6H$. H. ROSE. Die Reaction ist bei Anwendung von dem aus 5 Grm. Oxyd dargestellten Chlorür in einer Stunde beendigt. FREESE. — 3. Durch Erhitzen von gepulvertem Magnetkies in einem Phosphorwasserstoffstrom: $3Fe^8S^9 + 32PH^3 = 8Fe^3P^4 + 27H^2S + 21H^2$. — Bei Anwendung von 5 Grm. Magnetkiespulver ist zehnstündiges Erhitzen nöthig. Auch beim Erhitzen von Eisenoxyd in Phosphorwasserstoff bildet sich dieses Phosphoret, aber mit Eisenphosphat gemengt. FREESE. — Pulvrig, ROSE, dunkelbläulichgrau, nicht magnetisch, von 5,04 spec. Gew., an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. FREESE. — Giebt vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, ROSE; an und für sich nicht oder kaum schmelzbar. An der Luft auf einem Platinblech gelinde erhitzt, fängt es

bald an einer Stelle an zu erglühen, und indem sich ein schwacher weißer Rauch von brennendem Phosphor entwickelt, verbreitet das Erglühen sich langsam. Beim Verbrennen verflüchtigt sich $^1/_4$ des Phosphors, während $^3/_4$ als Eisenoxydoxydulphosphat zurückbleiben. Verändert sich nicht beim Glühen in Kohlensäure; beim Glühen in Wasserstoff verliert es Phosphor und läßt ein Phosphoreisen von 36 bis 38 Proc. Phosphorgehalt (annähernd FeP); auch beim Glühen in Kohlenoxyd verliert es Phosphor. Nach achtstündigem Glühen hielt der Rückstand 26,5 Proc. Phosphor. FREESE. — Löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Königswasser, ROSE, zu phosphors. Eisenoxyd. Löst sich sehr langsam (nicht, ROSE) in heißer concentrirter Salzsäure, indem $^3/_8$ des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung gehen, $^5/_8$ als Phosphorwasserstoff sich entwickeln. 0,1 Grm. bedarf viertägiges Erhitzen mit Salzsäure. Löst sich (0,3 Grm. in $1^1/_2$ Stunden) in kochender concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schweflige Säure entwickelt und aller Phosphor als phosphors. Eisenoxydul in Lösung geht. Scheint sich gegen verdünnte Schwefelsäure wie gegen Salzsäure zu verhalten. Löst sich (nicht, ROSE) langsam in Salpetersäure (0,4 Grm. in 2 Stunden), indem aller Phosphor zu phosphors. Eisenoxyd wird. FREESE.

			ROSE. 1.	FREESE. 2.	FREESE. 3.	FREESE. 4.
3 Fe	168	57,53	56,87	57,29	57,52	57,27
4 P	124	42,47	43,13	42,41	42,61	42,64
Fe^3P^4	292	100,00	100,00	99,70	100,13	99,91

Das von HVOSLEF durch Erhitzen von b unter einer Boraxdecke bei Roheisenschmelzhitze enthaltene Fe^3P (gef. 84 Proc. Fe; 16 P; Rechn. 84,42; 15,58) ist nach FREESE ein Gemenge von Eisen mit Phosphoreisen.

B. *Unterphosphorigsaures Eisenoxydul.* $Fe.O^2.(PH^2O)^2,6H^2O$. — 1. Das Eisen löst sich in wässriger unterphosphoriger Säure bei abgehaltener Luft unter Wasserstoffentwicklung; die Lösung, im Vacuum verdunstet, liefert eine hellgrüne Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen in der Retorte wie das Zinksalz verhält. H. ROSE (*Pogg.* 12, 294). — 2. Aus Eisenvitriol und unterphosphorigs. Baryt. — Große, grüne Oktaeder, welche feucht begierig Sauerstoff aus der Luft anziehen. Das Salz verwittert im leeren Raum zu einem weißen Pulver. Hält 5,36 Proc. Wasserstoff (Rechn. für 16 At. H = 5,44); bei 100° getrocknet 2,22 Proc. Wasserstoff (Rechn. für 4 At. H = 2,15). WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 196).

C. *Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.* — Das Eisenoxydhydrat löst sich in der kalten Säure sparsam, aber ohne Reduction zu Oxydul, und bildet ein schwer in freier Säure lösliches weißes Salz, welches beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Beim Kochen des Oxydhydrats mit der Säure erhält man eine Lösung von phosphorigs. Eisenoxydul, während phosphors. Eisenoxyd niederfällt. H. ROSE.

D. *Phosphorigs. Eisenoxydul.* — Man fällt Eisenvitriol bei Luftabschluß durch in Wasser gelöstes, mit Ammoniak neutralisirtes Phosphorchlorür, wäscht den weißen Niederschlag, welcher sich dabei etwas grünlich färbt, mit kochendem Wasser und trocknet im Vacuum. — Das getrocknete Salz entwickelt beim Glühen in der Retorte unter Feuererscheinung reines Wasserstoffgas und läßt pyrophosphors. Eisenoxydul mit etwas in Salzsäure unlöslicher Phosphorsubstanz. H. ROSE (*Pogg.* 9, 35).

E. *Phosphorigsaures Eisenoxyd.* — Die (mit Ammoniak versetzte,

H. Rose) Lösung von Phosphorchlorür in Wasser giebt mit schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak einen weißen, im Ueberschuß des Eisensalzes löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen gelblichweiß ist. — Zersetzt sich beim Glühen in der Retorte unter Erglimmen in phosphorhaltiges Wasserstoffgas und einen weißen Rückstand mit grauen Puncten von Phosphor, welcher Rückstand das Eisen zum Theil als Oxydul hält. H. Rose (*Pogg.* 9, 35). Das getrocknete Salz zersetzt sich ohne Feuererscheinung und Phosphorentwicklung, der theils weiße, theils graue oder bläuliche Rückstand hält neben viel pyrophosphors. Eisenoxyd etwas Eisenoxydulphosphat. Rammelsberg (*Pogg.* 132, 491).

	Lufttrocken.		Rammelsberg.
2 Fe	112	21,80	22,19
3 H	3	0,58	
3 P	93	18,09	18,58
9 O	144	28,02	
9 H^2O	162	31.51	30,52
$Fe^2.O^6.(PHO)^3,9H^2O$	514	100,00	

F. *Orthophosphorsaures Eisenoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — ²/₃-gesättigtes phosphors. Natron schlägt die Eisenoxydulsalze weiß nieder; bei Anwendung von gleichen Atomen Eisenvitriol und phosphors. Natron wird die Flüssigkeit stark sauer. Rammelsberg (*Pogg.* 64, 251). Der Niederschlag färbt sich an der Luft schmutzig blaugrün. Er schmilzt leicht vor dem Löthrohr, gesteht beim Erkalten krystallisch und läßt sich auf der Kohle nur bei Zusatz von kohlens. Natron zu Phosphoreisen reduciren. Berzelius. Er tritt an Alkalien die meiste Phosphorsäure ab. Er löst sich nicht in Wasser und Ammoniaksalzen, aber in wässrigen Säuren und in Ammoniak. Die Lösung in Ammoniak ist schmutziggelb, und giebt an der Luft eine erst grünliche, dann bräunliche Trübung. Wittstein. — *α*. $Fe^3.O^6.(PO)^2,H^2O$. — Durch Erhitzen von b mit Wasser auf 250°. Kleine tiefgrüne Krystallkörner. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 437).

			Debray.
3 FeO	216	57,44	57,2
P^2O^5	142	37,77	
H^2O	18	4,79	5,0
$Fe^3.O^6.(PO)^2,H^2O$	376	100,00	

β. $Fe^3.O^6.(PO)^2,8H^2O$. — Natürlich als *Vivianit*. — Durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit überschüssigem phosphors. Natron und achttägige Digestion der Mischung bei 60 bis 80°. — Kleine, fast farblose, an der Luft sich rasch bläuende Krystalle. Debray (*Compt. rend.* 59, 40; *J. B.* 1864, 132). — Bildet sich oft, wenn Eisen längere Zeit beim Abschluß der Luft mit Knochen und organischer Substanz in Berührung war. Siehe Schlossberger (*Ann. Pharm.* 52, 382; *J. B.* 1847 u. 1848, 443), Haidinger (*Ber. d. Freunde d. Naturw. in Wien* 4; *J. B.* 1847 u. 1848, 443), Sandberger (*Pogg.* 92, 494; *J. B.* 1854, 858), Nicklès (*Compt. rend.* 41, 1169; *J. B.* 1855, 404), Friedreich (*Virchow's Arch.* 10, 204; *J. B.* 1858, 192), Berlin (*Holländ. Beitr.* 1857, Heft 4; *J. B.* 1858, 192), Schlossberger (*N. Jahrb. Pharm.* 10, 81, wo das bezüglich der Bildung des Vivianits im Thierkörper bis 1858 Bekannte zusammengestellt ist), Nitschmann (*J. pr. Chem.* 102, 373; *J. B.* 1867, 1001). — Von Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 54, 149) auf galvanischem Wege erhalten. — Der Vivianit krystallisirt monoklinisch, mit Kobaltblüthe isomorph. Die Krystalle sind von säulenförmigem Habitus, durch Vorherrschen der Zone der Hauptaxe, in welcher vorkommen: ∞P∞, ∞P3, ∞P, ∞P$\grave{\infty}$. — ∞P = 108°2′ an den Enden der Klinodiagonale; ∞P3 = 152°48′ ebenda. Nach oben sind die Krystalle begrenzt durch P (klinod. Polk. = 120°26′), ¹/₂P (klinod. Polk. = 142°13′), —P (klinod. Polk. = 132°8′), —¹/₂P (klinod. Polk. = 148°31′).

Untergeordnet erscheinen mehrere andere Pyramiden und die Domen P∞, —P∞, ½P∞̆. Spaltbar sehr vollkommen parallel ∞P∞̆. Spec. Gew. des natürlichen 2,58 bis 2,68. Härte 1,5 bis 2, auch erdig und weich. Indigblau, von hellblauem Pulver, durchsichtig, perlglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr sehr leicht unter Aufblähen und Wasserverlust zu einer grauen, glänzenden, magnetischen Kugel, unter blaugrüner Färbung der Flamme. Wird durch kochendes Kali, welches Phosphorsäure entzieht, schwarz. Löst sich leicht in Salz- oder Salpetersäure.

				RAMMELSBERG.
		Vivianit.		Allentown.
3 FeO		216	43,03	38,26
	P^2O^5	142	28,29	28,81
8 H^2O		144	28,68	28,67
	Fe^2O^3			4,26
$Fe^3.O^6.(PO)^2,8H^2O$		502	100,00	100,00

RAMMELSBERG (*J. pr. Chem.* 86, 344). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 557.

b. *Zweidrittel-Gesättigtes.* — 1. Beim Kochen von wässriger Phosphorsäure mit metallischem Eisen setzen sich nach einiger Zeit kleine, vollständig farblose, an der Luft sich wenig bläuende Nadeln ab. — 2. Man kocht gelöstes schwefels. Eisenoxydul mit in der Kälte bereiteter phosphors. Magnesia. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 437).

				DEBRAY.
2 FeO		144	42,35	41,5
	P^2O^5	142	41,77	
3 H^2O		54	15,88	17,0
$H^2Fe^2.O^6.(PO)^2,2H^2O$		340	100,00	

c. *Saures.* — Wässrige Phosphorsäure löst das Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu einem sauren Salz, bis sich später das neutralere Salz als grauweiße Masse absetzt. SCHEELE. Die Lösung giebt mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst. A. VOGEL.

G. *Phosphorsaures Eisenoxydoxydul.* — Der meiste Vivianit (s. F, a, β) ist theilweise verändert und hält wechselnde Mengen von Oxydsalz. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 557. Umgekehrt hält der Dufrenit (s. H, b) zuweilen Oxydulsalz. Vergl. die Analysen bei DANA (*Syst.* 583). Der aus 2 At. Eisenoxydulsalz und 1 At. ⅔-gesättigtem phosphors. Natron erzeugte Niederschlag wird an der Luft schnell blau und hält dann lufttrocken: $2(Fe^3.O^6.[PO]^2)$, $3Fe^2O^3$, $2P^2O^5$, $24H^2O$ (gef. 21,29 Proc. FeO, 25,28 Fe^2O^3, 31,20 P^2O^5; Rechn. 22,19, 25,24, 29,86). RAMMELSBERG (*Pogg.* 64, 251 u. 405). WITTSTEIN (*Repert.* [2] 39, 145; 41, 32) untersuchte viele solche bei verschiedenem Verhältniß von Eisenvitriol zum phosphors. Natron erzeugte Niederschläge, und fand zwar verschiedene Zusammensetzung, doch das Verhältniß von Eisen zu Phosphorsäure immer fast genau wie 3 zu 1 Atom. — Das aus phosphors. Natron und Eisenvitriol dargestellte phosphors. Eisenoxydul stellte ein bläulichgraues, mikroskopisch-krystallisches Pulver dar, das neben Schwefelsäure getrocknet, 10,23 Proc. FeO, 36,79 Fe^2O^3, 29,14 P^2O^5, 24,99 H^2O hielt. Auch das aus Eisenvitriol, einem Eisenoxydsalz und phosphors. Natron erzeugte blaugrüne Pulver hielt kleine weiße Krystalle. JENZSCH (*Pogg.* 96, 139; *J. B.* 1855, 404). Vergl. WITTSTEIN (*Pogg.* 97, 158), JENZSCH (*das.* 98, 629).

H. *Orthophosphorsaures Eisenoxyd.* — a. *Basisches.* — Bestandtheil des Limonits (III, 311). Bleibt beim Kochen von c mit Kalilauge als rothbraunes, etwas schmelzbares Pulver. FOURCROY u. VAUQUELIN. Durch längeres Digeriren von b oder c mit verdünnter Kalilauge erhalten, hält es auf 15 At. Eisenoxyd 1 At. Phosphorsäure (gef. 94,29 Proc. Fe^2O^3, 5,71 P^2O^5; Rechn. 94,42, 5,58). RAMMELSBERG.

b. $2Fe^2O^3,P^2O^5$. — Beim Auflösen von c in Salzsäure, Fällen mit Ueberschuß von Ammoniak, Erwärmen, Auswaschen und Glühen. Das Fil-

trat hält kein Eisen. Gefunden 69,23 Proc. Fe^2O^3, 30,77 P^2O^5 (Rechn. 69,26, 30,73). WITTSTEIN. — Nach RAMMELSBERG ist das so dargestellte Salz $3Fe^2O^3,2P^2O^5$. — *α*. $2Fe^2O^3,P^2O^5,3H^2O$. — Natürlich als *Dufrenit*, kleinkrystallisch und in angeblich rhombischen Krystallen. $\infty P = 123°$. Spec. Gew. 3,2 bis 3,4. Härte 3,5 bis 4. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 583. — *β*. $2Fe^2O^3,P^2O^5,12H^2O$. — Natürlich als *Kakoxenit*. Spec. Gew. 3,38. Härte 3 bis 4. Analysen in *Dana's Syst.* 584. — Ueber gänzlich oxydirte Vivianite s. *Dana's Syst.* 558.

c. *Gesättigtes*. Fe^2O^3,P^2O^5. — *α*. *Wasserfreies*. — Durch Glühen von *β*. — *β*. *Gewässertes*. — Fällt nieder beim Vermischen von neutralen oder von freie Essigsäure haltenden Eisenoxydsalzen mit $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron, oder von essigs. Eisenoxyd mit freier Phosphorsäure. WITTSTEIN. Bei Anwendung der neutralen Lösung des Eisenammoniakalauns erhält man ein auch bei überschüssigem phosphors. Natron stark saures Filtrat. RAMMELSBERG. WITTSTEIN. — Setzt man zu Eisenvitriollösung phosphors. Natron, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so trübt sich das Filtrat an der Luft durch Ausscheidung dieser Verbindung. RAMMELSBERG. WITTSTEIN. Auch aus der Mutterlauge des phosphors. Eisenoxydul F, b scheidet sich dieses Salz an der Luft. DEBRAY. — Gelbweißer, flockiger oder pulvriger, nach WITTSTEIN krystallischer Niederschlag, welcher beim Trocknen seine Farbe behält, beim Glühen gelb wird und zu einer grauen Kugel schmilzt. BERGMAN (*Opusc.* 3, 118). — Liefert mit kohlens. Natron auf der Kohle Phosphoreisen. BERZELIUS. Vergl. III, 320. Bildet beim Glühen in Wasserstoff pyrophosphors. Eisenoxydul, nach FRESE auch beim heftigsten Weißglühen, während nach STRUVE im letzteren Falle Phosphoreisen, Fe^4P^3, entsteht. — Zersetzt sich etwas bei längerem Auswaschen, MOHR (*Anal. Zeitschr.* 2, 250); Kalilauge färbt rothbraun und entzieht die meiste Säure, ohne Eisen zu lösen; kohlens. Natron färbt langsam rothbraun und löst bei großem Ueberschuß theilweise. H. ROSE. Ammoniak verhält sich wie Kali, aber löst bei Anwesenheit von phosphors. Natron allmählich mit rothbrauner Farbe, auch kohlens. Ammoniak löst den Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 131). Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren mit Ausnahme der Phosphorsäure (vergl. d); das frisch gefällte Salz löst sich unter Reduction langsam in wässriger schwefliger Säure oder schwefligs. Ammoniak. BERTHIER. Löst sich nicht in kalter Essigsäure, WITTSTEIN, leicht zur grünen Flüssigkeit in Weinsäure und Citronsäure, auch in weins. und citrons. Ammoniak. HEYDENREICH (*Chem. News* 4, 158; *J. B.* 1861, 306). Löst sich in überschüssigen Eisenoxydsalzen, auch in essigs. Eisenoxyd.

	Bei 100°.		RAMMELSBERG.	DEBRAY.
Fe^2O^3	160	42,78	41,90	44,0
P^2O^5	142	37,97	36,50	
4 H^2O	72	19,25	20,30	19,3
$Fe^2.O^6.(PO)^2,4H^2O$	374	100,00	98,70	

	Bei 50°.		WITTSTEIN.
Fe^2O^3	160	35,87	36
P^2O^5	142	31,62	33
8 H^2O	144	32,51	31
$Fe^2.O^6.(PO)^2,8H^2O$	446	100,00	100

Auch nach WINCKLER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 5, 337), HEYDENREICH (*Chem. News* 4, 158) und STRUVE (*N. Petersb. Acad. Bull.* 1, 465) ist das aus neutraler Lösung gefällte, nach WACKENRODER u. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] 53, 1) und MOHR (*Anal. Zeitschr.* 2, 250) ist das aus essigs. Lösung gefällte Salz $Fe^2.O^6.(PO)^2$. Nach FRESENIUS u. WILL (*Ann. Pharm.* 50, 379) ist letzteres $2Fe^2O^3,3P^2O^5$.

d. *Saures*. — Die Lösung des Salzes c in wässriger Phosphorsäure, 1 Jahr lang in verschlossener Flasche hingestellt, liefert kleine durchsichtige glasglänzende geschmacklose Würfel, welche sich nicht in Wasser, aber

mit rothbrauner Farbe in Ammoniak, und sehr leicht mit hellbrauner Farbe in Salzsäure lösen. Hält 25,0 Proc. Fe^2O^3, 52,5 P^2O^5, 22,5 H^2O. WINCKLER (*Repert.* 38, 197).

I. *Pyrophosphorsaures Eisenoxydul.* — a. *Normales.* — Beim Mischen eines Eisenoxydulsalzes mit pyrophosphors. Natron entsteht ein weißer amorpher Niederschlag, der an der Luft sogleich grün und darauf braun wird. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 153). — 100 Th. gesättigtes phosphors. Eisenoxyd lassen beim Glühen in Wasserstoff 94,98 Th. weißes pyrophosphors. Eisenoxydul (Rechn. 94,7). STRUVE. — b. *Allotropisches.* — Die Lösung von a in verdünnter Schwefelsäure giebt beim Kochen einen Niederschlag. Vgl. K, a und b. GLADSTONE.

K. *Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.* — a. *Normales.* — Man löst sublimirtes Eisenchlorid in Wasser und fällt mit pyrophosphors. Natron; die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral. Salzsäurehaltige Eisenchloridlösung mit pyrophosphors. Natron gefällt, giebt orthophosphors. Eisenoxyd. — Gelblichweißes Pulver, das beim Erhitzen auf 100° dunkler und nach dem Glühen wieder heller wird. Löst sich in Säuren und pyrophosphors. Natron (in Eisenchlorid, GLADSTONE), wie auch in Ammoniak, in letzterem mit gelber Farbe. Unlöslich in Essigsäure, schwefliger Säure und Salmiak. Löst man es in Salzsäure ohne zu kochen und fällt mit Ammoniak, so löst es sich vollständig in überschüssigem Ammoniak. Mit kohlens. Ammoniak giebt es eine farblose Lösung; orthophosphorsaures Eisenoxyd wird mit gelber Farbe gelöst. — Beim Schmelzen mit kohlens. Natronkali wird es unvollkommen zersetzt. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 153). Vergl. pyrophosphors. Eisenoxydnatron.

	Geglüht.		SCHWARZENBERG.
2 Fe^2O^3	320	42,9	41,7
3 P^2O^5	426	57,1	58,3
$Fe^4.O^{12}.(P^2O^5)^3$	746	100,0	100,0

Das bei 110° getrocknete Salz hält noch 17,66 Proc. H^2O (Rechn. für $9H^2O$ = 17,84). SCHWARZENBERG. Dieselbe Zusammensetzung fand GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 435; *Chem. Centr.* 1868, 276).

b. *Allotropisches.* — Das Salz a ist in Säuren leicht, schon in einigen Tropfen Schwefelsäure in großer Menge löslich. Wird diese Lösung erhitzt, so entsteht ein weißer, flockiger, dem Salze a ganz ähnlicher Niederschlag, der in pyrophosphors. Natron, Eisenchlorid und verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist. Auch andere Säuren bewirken diese Veränderung. Dagegen kann das normale Salz mehrere Stunden mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu verändern; auch Gegenwart von neutralen Salzen scheint ohne Einfluß. Die Temperatur, bei welcher Salz b entsteht, hängt von dem Verhältniß von Salz zu Säure ab; ist die verdünnte Säure fast mit dem Eisensalze gesättigt, so erfolgt die Veränderung schon bei 30 bis 40°. Die Zusammensetzung ist die des normalen Salzes (Gef. 20,38 Proc. P, 24,85 Fe, 17,25 H^2O; Rechn. 20,48, 24,65, 17,84). GLADSTONE.

L. *Metaphosphorsaures Eisenoxyd.* — $Fe^2.O^6.P^6O^{12}$. — (Gef. 26,35 Proc. Fe^2O^3; Rechn. 27,30.) — Man mischt Eisenchlorid mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure, verdunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Platintiegel auf 316°. — Weißes Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in starker Schwefelsäure. MADDRELL (*Phil. Mag.* [3] 30, 322; *J. B.* 1847 u. 1848, 356).

Eisen und Schwefel.

A. *Schwefeleisen.*— Eisen und Schwefel vereinigen sich direct, je nach der Temperatur, zu verschiedenen Verbindungen. Durch Zusammenschmelzen von durch Wasserstoff reducirtem Eisen mit überschüssigem Schwefel bildet sich bei einer nicht zum Glühen steigenden Temperatur Eisendisulfid, FeS^2; bei einer Temperatur, wo das Glas erweicht, Eisensulfid, Fe^2S^3, bei so starker Hitze, daß die Masse schmilzt, Eisensulfür, FeS. RAMMELSBERG. Vgl. c. — Eisensulfür mit Schwefel gemengt, giebt, falls nicht bis zum Glühen erhitzt wird, FeS^2, BERZELIUS, bei sehr schwacher Rothgluth Fe^2S^3. PROUST, BUCHOLZ u. GEHLEN, RAMMELSBERG. — Die niederen Schweflungsstufen bilden beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff FeS^2, BERZELIUS, beim Glühen Magnetkies, Fe^7S^8, ARFVEDSON. — Umgekehrt verlieren die höheren Schweflungsstufen beim Erhitzen Schwefel. So wird Fe^2S^3 durch starkes Glühen zu Fe^7S^8, BERZELIUS, zu FeS, RAMMELSBERG; FeS^2 wird bei starker Rothgluth zu Fe^7S^8, BERZELIUS, RAMMELSBERG, zu FeS. BREDBERG. Auch das durch starkes Hellrothglühen von Eisenoxydoxydul in Schwefelwasserstoff dargestellte Eisensulfürsulfid wird in noch höherer Hitze zu FeS. SIDOT. — Im Wasserstoffstrome werden alle höheren Sulfide zu FeS, ROSE, PLATTNER, SCHAFFGOTSCH, RAMMELSBERG, im Kohlensäurestrome wird FeS^2 zu Fe^7S^8. RAMMELSBERG.

a. *Achtel-Schwefeleisen.* Fe^8S. — Leitet man über glühendes basisch-schwefels. Eisenoxyd, $2Fe^2O^3,SO^3$, Wasserstoffgas, so bilden sich Wasser, schweflige Säure und viel Schwefelwasserstoff und von 100 Th. des trocknen Salzes bleiben 59,52 Schwefeleisen (Rechn. 60). — Schwarzgraues Pulver, von grauem metallischem Strich; sehr retractorisch. Hält 27 Th. Eisen auf 2 Th. Schwefel (Rechn. 28 u. 2). Entwickelt mit verdünnten Säuren 7 Maß Wasserstoff auf 1 Maß Schwefelwasserstoff. ARVFEDSON (*Pogg.* 1, 72).

b. *Halb-Schwefeleisen.* Fe^2S. — 100 Th. wasserfreies schwefels. Eisenoxydul, in der Glühhitze durch Wasserstoff zersetzt, liefern zuerst schweflige Säure und Wasser, dann Schwefelwasserstoff und lassen 46,74 Halb-Schwefeleisen (Rechn. 47,37). — Dunkelgraues, zusammengebackenes Pulver, sehr retractorisch, hält 27 Th. Eisen auf 8 Th. Schwefel (Rechn. 28 u. 8). In der Glühhitze werden 35 Th. durch Schwefelwasserstoff in 45 Th. Magnetkies verwandelt. Löst sich in wässrigen Säuren unter Entwicklung von 1 Maß Wasserstoff auf 1 M. Schwefelwasserstoff. ARFVEDSON. — Schmelzt man in einem Kohlentiegel ein Gemenge von 20 Th. Einfach-Schwefeleisen und 12 Th. Eisendrath, so bilden sich 2 Schichten. Die untere ist Gußeisen, von beigemengtem Schwefeleisen 2,5 Proc. Schwefel haltend; die obere ist Einfach-Schwefeleisen, welchem etwas, oft mit den Augen zu bemerkendes Gußeisen beigemengt ist. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 241). Vielleicht hinderte die Gegenwart des Kohlenstoffs die Bildung einer niederen Schweflungsstufe; denn nach BERZELIUS löst das Einfach-Schwefeleisen in starker Hitze metallisches Eisen auf, eine niedrigere Schwefelverbindung erzeugend.

c. *Einfach-Schwefeleisen* oder *Eisensulfür.* FeS. — Findet sich als *Troilit* in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen [s. auch RAMMELSBERG (*Pogg.* 74, 443; 121, 365); J. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 19, 153)]. — Findet sich zuweilen aus Eisenvitriol haltenden Grubenwässern durch verwesende organische Körper reducirt,

jedoch oft mit einer höheren Schweflungsstufe gemengt. Berzelius. S. auch Chevreul (*Compt. rend.* 43, 218). — Erhitzter Eisendrath verbrennt in Schwefeldampf mit lebhaftem Feuer (I, 2, 245, 246), ein Gemenge von Eisenfeile und Schwefel zeigt beim Erhitzen lebhaftes Erglühen; Schwefel durchbohrt rothglühendes Stabeisen und Stahl, nicht Roheisen, durch Bildung von Schwefeleisen. Evain (*Ann. Chim. Phys.* 25, 106; *Schw.* 43, 330). — Zur Darstellung glüht man 1. 3 Th. Eisen mit 2 Th. Schwefel, Proust; oder man hält 2. nach Gahn an einen weißglühenden Eisenstab Schwefel und läßt das Schwefeleisen in Wasser abtropfen, oder taucht eine zum Weißglühen erhitzte Eisenstange in Schwefel, der sich in einem gußeisernen Tiegel befindet. Zu Anfang kann sich Magnetkies erzeugen, aber beim Schmelzen bleibt Einfach-Schwefeleisen, Bredberg, auch bei Anwendung überschüssigen Schwefels. Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1862, 681; *J. B.* 1862, 194). — Das gewöhnliche Schwefeleisen hält etwa $^1/_5$ At. überschüssiges Eisen, wird aber durch heftiges Glühen mit überschüssigem Schwefel, wobei die Masse nur zusammensintert, zu Sulfür. Rammelsberg (*Pogg.* 121, 342; *J. B.* 1864, 262). — 3. Alle höheren Schwefelverbindungen des Eisens geben beim Glühen im Wasserstoffstrome Sulfür. H. Rose (*Pogg.* 5, 533). Plattner (*Pogg.* 47, 369). Schaffgotsch (*Das.* 50, 533). Rammelsberg. — 4. Die schwefels., sowie andere Eisensalze von flüchtigen Säuren, selbst die Chlorverbindungen, ferner die Oxyde des Eisens geben, mit Schwefelpulver bedeckt und im Wasserstoffstrome heftig geglüht, Einfach-Schwefeleisen. Bei den Chlorverbindungen ist anfangs sehr gelinde zu erhitzen. H. Rose (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 644; *Dessen Handb. der anal. Chem.* Leipzig 1867, 2, 96). — 5. Man glüht Schwefelkies mit Eisenfeile. — 6. Auch beim Glühen von trocknem schwefels. Eisenoxydul im Kohlentiegel, Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 241), mit Schwefel, Stolba (I, 2, 182 [5]), oder von 1 Th. Eisenfeile, 1 Th. Kohlenpulver und 4 Th. schwefels. Bleioxyd, wobei zugleich Blei erhalten wird, Fischer (*N. Tr.* 6, 1, 298), bildet sich Eisensulfür. — Krystallisch wird es erhalten: 7. bei 2-stündigem Hellrothglühen von Eisenoxydoxydul in trocknem Schwefelwasserstoff und schließlichem noch stärkerem Glühen des gebildeten geschmolzenen Eisensulfürsulfids. Sidot (*Compt. rend.* 66, 1257; *J. B.* 1868, 260). — Gelb, metallglänzend, von gelblichem Pulver, retractorisch. Spec. Gew. des nach (2) dargestellten reinen Eisensulfürs 4,79, nach (3) 4,694 Rammelsberg, 4,697 G. Rose. Nach (7) regelmäßige, hexagonale Prismen, Friedel, wie die Blende citronengelb bis schwarz, nicht magnetisch, in Salzsäure sehr leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Abscheidung von Schwefel löslich. Sidot.

Das Einfach-Schwefeleisen verliert selbst in der Weißglühhitze bei abgehaltener Luft keinen Schwefel und nimmt nach Berthier auch beim Weißglühen im Kohlentiegel nur langsam an Gewicht ab. Auch beim Glühen mit Wasserstoff verliert es keinen Schwefel. H. Rose. — An der Luft gelinde erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in schwefels. Eisenoxydul, während bei stärkerem Erhitzen schweflige Säure entweicht und Eisenoxyd bleibt. — Entwickelt mit Salpetersäure Salpetergas unter Bildung von Eisenoxyd und Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel. — Löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure unter Entwicklung von reinem, völlig durch Kali verschluckbarem Schwefelwasserstoff und ohne Abscheidung von Schwefel. Berzelius. — Wasserdampf über das glühende Schwefeleisen geleitet verwandelt es unter Entwicklung von viel Wasserstoff und Schwefel-

wasserstoff in eine schwarze, zum Theil magnetische Masse. Das Wasser bildet mit dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoff und Eisenoxydul, welches dann durch weitere Wasserzersetzung Wasserstoff und Eisenoxydoxydul bildet; doch ist selbst nach dreistündigem Glühen nicht aller Schwefel entwickelt. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 379). Chlor zersetzt nicht das kalte, aber leicht das erwärmte Schwefeleisen in Chlorschwefel und sich sublimirendes Eisenchlorid. H. Rose (*Pogg.* 42, 540). — Das Schwefeleisen schmilzt mit der ein- bis zweifachen Menge von kohlensaurem Natron oder Kali bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefelnatrium oder -Kalium mit einer Spur Schwefelsäure zieht. Wahrscheinlich entsteht eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen. Vergl. Eisen und Natrium. 43 Th. (1 At.) Schwefeleisen, mit 53 Th. (1 At.) trocknem kohlens. Natron im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern 21 Th. Gußeisen und eine schwarze blättrige Schlacke. Ebenso verhalten sich Baryt und Kalk, nur hindert die Dickflüssigkeit der Schlacke die Vereinigung des Eisens. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 31, 170). — Beim Schmelzen mit der 30-fachen Menge Bleioxyd entsteht unter Entwicklung allen Schwefels in Gestalt schwefliger Säure und Abscheidung metallischen Bleis ein geschmolzenes Gemisch von Eisenoxydul und Bleioxyd. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 253).

			Proust.	Berzelius.	Hatchett.		Bucholz u. Gehlen.	Rammelsberg.
Fe	56	63,64	62,5	63	63	bis 63,5	63,4	64,19
S	32	36,36	37,5	37	37	„ 36,5	36,6	37,32
FeS	88	100,00	100,0	100	100	100,0	100,0	101,51

Gewässertes Einfach-Schwefeleisen. — 1. Schwefelalkalimetalle bilden mit Eisenoxydulsalzen einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — 2. 27 Th. Eisenfeile mit 16 Th. Schwefelpulver und mit Wasser zu einem Brei gemacht, werden bei abgehaltener Luft unter starker Wärmeentwicklung zu einer schwarzen Masse; in der Wärme schneller. — 3. Eisenfeile entwickelt mit Schwefelwasserstoffwasser fast schwefelfreien Wasserstoff und färbt sich schwarz; ein Theil des erzeugten gewässerten Eisensulfürs löst sich im Wasser auf. Vauquelin. — Die schwarze Verbindung oxydirt sich rasch an der Luft zu Wasser, Eisenoxyd und Schwefel oder Schwefelsäure, und zwar, selbst wenn sie erst nach mehreren Wochen an die Luft gebracht wird, unter einer Wärmeentwicklung, die bei großen Massen bis zur Entzündung steigt. *Künstliche Vulkane von Lemery* durch Vergraben eines breiartigen Gemenges von mehreren Pfunden Eisenfeile mit 1/2 bis 2/3 Schwefelblumen und mit Wasser unter die Erde. Sie fällt aus den Salzen des Kadmiums, Bleis, Kupfers und Silbers Schwefelmetall. Anthon. — Sie löst sich viel rascher als das trockne Schwefeleisen unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung in verdünnten Säuren. — Sie löst sich in geringer Menge in Wasser (besonders in heißem, Berzelius) mit dunkelgrüner Farbe und Tintengeschmack. Vauquelin (*Scher. J.* 6, 63; *Gilb.* 9, 42). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium im Wasser hindern die Lösung, auch setzt sich das bereits in reinem Wasser gelöste Schwefeleisen beim Zufügen von Schwefelammonium und Erwärmen ab. Berzelius. Nach späteren Untersuchungen von Vauquelin (*J. Pharm.* 13, 266) erhält man bei 24-stündigem Hinstellen von Eisenfeile mit Schwefelwasserstoffwasser im verschlossenen Gefäße und Filtriren eine farblose, sich an der Luft schnell schwärzende Lösung. Nach O. Henry (*J. Pharm.* 24, 218) bleibt auch beim Fällen von Eisenvitriol mit überschüssigem wässrigem Schwefelcalcium ein wenig

Eisen in der Flüssigkeit. — Wird, in alkalischer Lösung vertheilt, durch Chlor rasch zersetzt, indem der Schwefel in Schwefelsäure übergeht; das Eisen verwandelt sich erst nach vollkommener Oxydation des Schwefels in Eisensäure. Rivot, Beudant u. Daguin (*Ann. min.* [5] 4, 221; *J. B.* 1853, 631).

Der schwarze Koth in der Tiefe der Gossen hält gewässertes Schwefeleisen, wohl durch Verfaulen organischer Stoffe in Berührung mit dem Eisenoxyd erdiger Stoffe erzeugt, und verdankt demselben die schwarze Farbe und den besondern Geruch. Er verliert daher an der Luft Farbe und Geruch und gleicht dann gewöhnlicher Ackererde; mit Salzsäure entwickelt er reichlich Schwefelwasserstoff; an kochendes Kali tritt er neben organischer Materie Schwefelwasserstoff ab. Auch die schwarze Färbung des Schlammes in Abtritten, Gräben, Teichen und Morästen und des Sandes zwischen dem Pflaster (auch der Faeces nach dem Gebrauch von Eisenmitteln) ist von gewässertem Schwefeleisen abzuleiten. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 50, 213).

d. *Eisensulfürsulfid.* — *α.* Fe^8S^9 oder Fe^7S^8. *Magnetkies.* — 1. Beim Glühen von Eisen oder Hammerschlag mit überschüssigem Schwefel. Berzelius. Vgl. Eisen und Schwefel (III, 329). — 2. Beim Glühen von Schwefelkies für sich bei starker Rothglühhitze, Berzelius, Rammelsberg [vgl. Bredberg (*Pogg.* 17, 271)], oder über der Gaslampe im Kohlensäurestrome. Rammelsberg. — 3. Beim Glühen von Achtel- und Halbschwefeleisen in Schwefelwasserstoff. Berzelius. Arfvedson. — 4. Bei mehrmaligem Glühen von Eisenoxyd mit Schwefel, Stromeyer (*Gilb.* 48, 183), Rammelsberg erhielt so je nach der Temperatur Gemenge von FeS oder Fe^2S^3 mit Eisenoxyd. Vgl. auch A, g. — 5. Bei lebhaftem mehrstündigem Glühen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff. Bei schwächerer Hitze bildet sich Eisenoxysulfid (III, 336). Rammelsberg. — Der Magnetkies krystallisirt hexagonal. P (Mittelkante) = 126°50′ (38′ Kenngott). Gewöhnliche Combination 0P, ∞P; oder 0P, P, ∞P; selten erscheinen ½P und P2 in den Combinationen. Habitus der Krystalle tafelartig durch Vorwalten von 0P. Spaltbar parallel ∞P unvollkommen, aber häufig schalige Zusammensetzung nach 0P. Krystalle selten, meist derb in schaligen, körnigen bis dichten Aggregaten. — Spröde, von muschligem Bruche; speißgelb bis tombackbraun; von grauschwarzem Pulver; retractorisch und oft auch attractorisch. — Spec. Gew. 4,4 bis 4,68. Härte 3,5 bis 4,5. — Löst sich äußerst langsam mit grüner Farbe in zehnprocentigen Lösungen von Schwefelalkalimetallen. Terreil (*Compt. rend.* 69, 1360). Das nach (2) dargestellte Eisensulfürsulfid hat das spec. Gew. 4,94, ist grau, pulvrig, nicht magnetisch. Rammelsberg.

						Rammelsberg.			H. Rose. Natürliches.	
						2.	4.	4.	Min.	Max.
8 Fe	448	60,87	7 Fe	392	60,49	60,79	59,73	59,42	59,21	61,56
9 S	288	39,13	8 S	256	39,51	39,21	39,81	40,45	40,79	38,44
Fe^8S^9	736	100,00	Fe^7S^8	648	100,00	100,00	99,54	99,87	100,00	100,00

Die Formel ist folglich 6FeS, Fe^2S^3 oder 5FeS, Fe^2S^3. Der natürliche Magnetkies hält bisweilen Nickel, selten Kobalt, Kupfer, Mangan. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 58. Siehe auch Blomstrand (*Oefvers. af. Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1870. Jan.)

β. Fe^3S^4? — Die bei Darstellung (7) von Eisensulfür zuerst sich bildende geschmolzene Masse ist graugelb, metallglänzend, stark polarmagnetisch und verliert ihren Magnetismus bei Rothgluth nicht. Kleine linsenförmige Stücke derselben gerathen bei Annäherung des Magnets in drehende Bewegung. Von Salzsäure wird sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Sidot.

e. *Anderthalb-Schwefeleisen* oder *Eisensulfid.* Fe^2S^3. — 1. Einfach-Schwefeleisen wird mit Schwefel gemengt sehr schwach rothgeglüht. Proust

(*Scher. J.* 10, 54; *Gilb.* 25, 44). BUCHOLZ u. GEHLEN (*N. Gehl.* 9, 291). — 2. Man leitet über Eisenoxydhydrat, welches nicht über 100° erhitzt ist, so lange Schwefelwasserstoff, wie noch Wasser erzeugt wird. Die Umwandlung geht ohne Aenderung der Gestalt vor sich; das künstliche Eisenoxydhydrat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Wärmeentwicklung zersetzt, nur gegen Ende der Zersetzung hat man durch Erwärmen im Wasserbade nachzuhelfen, worauf durch Erhitzen im Vacuum die Feuchtigkeit entfernt wird. BERZELIUS. — Ganz trocknes Eisenoxyd wird von ganz trocknem Schwefelwasserstoff nicht, von feuchtem langsam und unvollständig zu Fe^2S^3 zersetzt. BRESCIUS (*Dingl.* 192, 125; *J. B.* 1869, 206). Zwischen 100° und der Rothgluth bildet sich nach BERZELIUS Schwefelkies, nach RAMMELSBERG bilden sich Gemenge oder Verbindungen von Fe^2O^3 und Fe^2S^3 (s. C); bei sehr lebhaftem Glühen und mehrstündiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhält man nach RAMMELSBERG Magnetkies. — 3. Beim Erhitzen von Eisen mit Schwefel, schließlich bis zum Erweichen des Glases. RAMMELSBERG. — Grüngelb, PROUST; gelbgrau, BUCHOLZ u. GEHLEN, BERZELIUS; wird unter dem Polirstahl glänzender und bei gelindem Erwärmen im luftleeren Raume glänzender und gelber. BERZELIUS. Nach PROUST magnetisch, nach BERZELIUS nicht. Spec. Gew. des nach (3) dargestellten 4,41. RAMMELSBERG. — Wird durch stärkeres Glühen, unter Verlust von Schwefel, zu Magnetkies, BERZELIUS, zu Eisensulfür. RAMMELSBERG. Hält sich im trocknen Zustande an der Luft, oxydirt sich im noch feuchten, wie es aus Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, in einigen Stunden vollständig zu Eisenoxyd und Schwefel. Wird durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff, Eisenoxydulsalz und Zweifach-Schwefeleisen zersetzt, welches letztere noch die Form des Anderthalb-Schwefeleisens hat, aber so lange es noch feucht ist, zu dem zartesten Pulver zerdrückt werden kann. BERZELIUS.

			PROUST.	BUCHOLZ u. GEHLEN.		RAMMELSBERG (3).	
2 Fe	112	53,85	52,64	52,64 bis	52,07	53,29 bis	52,65
3 S	96	46,15	47,36	47,36 „	47,93	46,71 „	47,35
Fe^2S^3	208	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Gewässertes Anderthalb-Schwefeleisen. — Man tröpfelt ein wässriges Eisenoxydsalz in überschüssiges Schwefelalkalimetall. — Im umgekehrten Fall bildet sich zuerst, unter Abscheidung von Schwefel, ein Eisenoxydulsalz, aus welchem mehr Schwefelalkalimetall gewässertes Einfach-Schwefeleisen fällt. — Schwarzer Niederschlag, sich schnell an der Luft oxydirend. BERZELIUS.

f. *Zweifach-Schwefeleisen.* — Findet sich in der Natur als *Schwefelkies* oder *Eisenkies* und als *Strahlkies*, *Wasserkies* oder *Speerkies*. — Schwefelkies oder Strahlkies entsteht oft bei Einwirkung organischer Stoffe auf Wasser, welches Eisen nebst schwefels. Salzen gelöst enthält: Auf einer mit *Erica* bewachsenen Sandhaide hatten sich in der nach Schwefelwasserstoff riechenden Wurzelschicht an Stücke von *Arundo Phragmites* stahlgraue Blättchen und Rinden eines nicht in verdünnter Salzsäure löslichen Schwefeleisens abgesetzt. MEINECKE (*Schw.* 28, 56). — LINK fand Schwefelkies im Schlamme der Teiche. — Nach BAKEWELL überzogen sich Reste von Mäusen, unter einer Eisenvitriollösung in einer Flasche aufbewahrt, mit kleinen Schwefelkieskrystallen. — Die heiße Quelle von Chaudesaignes, neben schwefels. Natron und anderen Salzen nur eine Spur Eisen haltend, setzte im (hölzernen?) Ableitungscanal Schwefelkies ab. LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 32, 294). — Beim Graben in der Nähe der Röndorfer Stahlquelle, welche saures kohlens. Eisenoxydul und schwefels. Natron hält, zeigte sich der Moorboden und das Quarzgeschiebe mit Schwefelkies überzogen. NÖGGERATH u. BISCHOF (*Pogg.* 38, 407). — Einen ähnlichen Fall beschreibt GILBERT (*Gilb.* 74, 206). — Beim frischen Fassen eines Eisensäuerlings, der aus einem hohlen Baumstamm hervorquoll, fand sich viel schwarzgelber

Schwefelkies, welcher im Innern einen Pflanzentheil enthielt, übrigens 44,78 Eisen auf 55,22 Schwefel haltend. — Bei dreijährigem Aufbewahren von mit wenig Zucker versetztem Brohler Mineralwasser, welches sehr kleine Mengen von schwefels. Natron und Eisen hält, in verschlossenen Krügen fand sich in dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Wasser ein schwarzes Pulver, welches Anderthalb-Schwefeleisen nebst freiem Schwefel zu enthalten schien. Auf ähnliche Weise scheint sich der Strahlkies in der Schwarz- und Braunkohle zu bilden. BISCHOF (*Schw.* 64, 377. — *Dessen Lehrb. d. chem. u. phys. Geol.* 2, 1827). — Vgl. auch FORCHHAMMER (*J. pr. Chem.* 36, 385). BUNSEN (*Ann. Pharm.* 62, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 1257). MALAGUTI u. DUROCHER (*Compt. rend.* 34, 695; *J. B.* 1852, 923). — Als Hüttenproduct beobachtete COTTA (*Jahrb. Min.* 1850, 432) Schwefelkies. LOWE (*J. pr. Chem.* 6, 98) bemerkte die Bildung von Schwefelkieskrystallen, als er mit schwefels. Ammoniak gemengten Salmiak aus mit Thon beschlagenen eisernen Gefäßen sublimirte.

Darstellung. 1. Beim Erhitzen von natürlichem oder künstlichem, pulvrigem oder krystallischem Eisenoxyd, Eisenoxydoxydul, Eisenoxydhydrat oder kohlens. Eisenoxydul zwischen 100° und der Glühhitze in einem Schwefelwasserstoffstrome. BERZELIUS. Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 121, 346) ist das so bei Anwendung von Eisenoxyd dargestellte Product sauerstoffhaltig. (Vgl. C.) Im Anfang ist die Einwirkung so stark, daß Wasserdampf, schweflige Säure und Wasserstoff entwickelt werden, es bilden sich zuerst niedere Schwefelverbindungen des Eisens, die dann mehr Schwefel unter Abscheidung von Wasserstoff aufnehmen. Das erzeugte Schwefeleisen hat noch die krystallische Form des angewandten Oxydes, mit demselben Glanze der Flächen und denselben Blätterdurchgängen. BERZELIUS. — 2. Die niederern Schweflungsstufen des Eisens werden durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff ebenfalls auf diese höchste gebracht. BERZELIUS. — 3. Ein inniges Gemenge von 2 Th. Eisensulfür und 1 Th. Schwefel in einer Retorte nicht bis zum Glühen erhitzt, läßt Zweifach-Schwefeleisen als voluminöses, dunkelgelbes, nicht magnetisches, nicht durch Salzsäure angreifbares metallisches Pulver. BERZELIUS. — 4. Bei sehr langsamem Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak nur etwas über die Temperatur, bei welcher der Salmiak verdampft, erhält man im Rückstande kleine, messinggelbe Oktaeder und Würfel, durch Schlämmen vom übrigen Pulver zu trennen. WÖHLER (*Pogg.* 37, 238). — 5. Vermischt man in verschlossenen Gefäßen bei erhöhter Temperatur die Lösungen von Mehrfach-Schwefelkalium und Eisenchlorür (bei 180°) oder von Eisenvitriol (bei 165°), so erhält man Zweifach-Schwefeleisen als schwarzes Pulver, welches manchmal die Glasröhre metallisch gelb überzieht, sich feucht an der Luft kaum und trocken gar nicht oxydirt und von Salzsäure nicht angegriffen wird. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 129; *J. B.* 1850, 266). — 6. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf trocknes Eisenchlorid zwischen 100° und der Glühhitze. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). — 7. Bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf Eisenoxyd in hoher Temperatur erhält man krystallischen Schwefelkies. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] 34, 175; *J. B.* 1858, 87). — 8. Wird wässrige schweflige Säure mit Eisen im geschlossenen Glasrohre auf 200° erhitzt, so bilden sich neben schwefligs., unterschwefligs. und schwefels. Oxydulsalz messinggelbe Krusten von Schwefelkies; bei Anwendung von Eisenoxyd oder Basaltpulver erhält man deutliche mikroskopische Krystalle. GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 141).

Der Schwefelkies krystallisirt tesseral und zwar parallelflächig-hemiedrisch. Die beiden am häufigsten vorkommenden Formen sind $\infty O \infty$ und $\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$;

O kommt zwar selbständig vor, häufiger jedoch in den Combinationen; untergeordnet erscheinen andere Pentagondodekaeder (deren man im Ganzen jetzt 23 kennt), Dyakisdodekaeder, im Ganzen 17, darunter am Gemeinsten $\left[\frac{3O^{3}/_{2}}{2}\right]$, 7 Ikositetraeder, 3 Triakisoktaeder. Das Rhombendodekaeder erscheint sehr selten als selbständige Form. Zwillinge, namentlich Durchkreuzungszwillinge, nach dem Gesetze, daß ihre Axen in paralleler Stellung stehen. — Der Speerkies krystallisirt rhombisch. Die gemeinste Combination besteht aus $\infty P = 106^{0}5'$, $P\bar{\infty} = 80^{0}20'$, $^{1}/_{3}P\bar{\infty} = 136^{0}54'$, 0P. Außerdem erscheint $P\breve{\infty} = 64^{0}52'$ und P. Die Krystalle entweder tafelartig durch Vorwalten von 0P, oder säulenförmig, selten pyramidal. Häufig Zwillingskrystalle nach dem Gesetze: Zwillingsebene = ∞P; seltener haben sie $P\bar{\infty}$ gemein. Spec. Gew. des natürlichen Schwefelkieses 4,83 bis 5,2, des Wasserkieses 4,678 bis 4,847. Härte 6 bis 6,5. Grünlichgelbgrau, ins Stahlgraue, von grüngrauem Pulver. — Alles Zweifach-Schwefeleisen ist nicht magnetisch.

Das Zweifach-Schwefeleisen, bei abgehaltener Luft schwächer geglüht, geht unter Verlust von Schwefel in Magnetkies über, Berzelius; bei heftigem Glühen läßt es Einfach-Schwefeleisen, Bredberg (*Pogg.* 17, 271). Rammelsberg erhielt bei starker Rothgluth in einigen Stunden nur Magnetkies. Im Wasserstoffstrome liefert es schon bei geringer Hitze Einfach-Schwefeleisen, wiewohl der Wasserstoff hierbei keinen Schwefelwasserstoff bildet, sondern wie jede andere Gasart (durch Adhäsion) zu wirken scheint. H. Rose (*Pogg.* 5, 533). Beim Glühen in trocknem Kohlensäurestrome erhält man jedoch nur Magnetkies. Rammelsberg. — Der Rückstand hat die Form und Farbe, aber ein größeres Volum als der angewandte Schwefelkies, ist matt, zeigt überall Ausschmelzungen und läßt sich mit dem Finger zerdrücken. Proust (*Scher. J.* 9, 378). — Beim Glühen mit Kohle liefert es Schwefelkohlenstoff. — Bei einer Hitze, bei der es noch keinen Schwefel entwickelt, giebt es in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Phosphoreisen und Schwefelwasserstoff (III, 323). — Beim Erhitzen an der Luft liefert es schweflige Säure und schwefels. Eisenoxydul, oder bei stärkerem schweflige Säure und basisch-schwefels. Eisenoxyd. — Es wird durch Salpetersäure und Salpetersalzsäure in Eisenoxyd, Schwefelsäure und Schwefel zersetzt. Es widersteht der verdünnten Salz- und Schwefelsäure. — Der Schwefelkies braucht sein 50-faches Gewicht Bleioxyd, wenn beim Schmelzen, welches leicht erfolgt, aller Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt werden soll. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 253, mit vielen Zahlenbelegen). — Bei zwölfstündigem Digeriren von höchst feinvertheiltem Schwefelkies mit starker Kalilauge und Einleiten von Chlor wird er vollständig zersetzt (vgl. gewässertes Einfach-Schwefeleisen, III, 332); enthält das Mineral Quarz, so entwickelt sich nur Sauerstoff, ohne Bildung von Eisensäure. Rivot, Beudant u. Daguin. — Der Speerkies löst sich äußerst langsam, der Schwefelkies nicht in einer 10-procentigen Lösung von Schwefelalkalimetallen. Terreil (*Compt. rend.* 69, 1360).

Der meiste Schwefelkies und der gut krystallisirte Strahlkies hält sich auch an feuchter Luft. Aber manche Krystalle von goldhaltigem Schwefelkies zeigen sich in Eisenoxydhydrat verwandelt; und sehr viel Strahlkies bedeckt sich schnell mit ausgewittertem Eisenvitriol. — Ueber die Verwitterung des Strahlkieses siehe Berzelius (*Berzel. J. B.* 9, 191). Köhler (*Pogg.* 14, 91). Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 55, 256). Scheerer (*Pogg.* 45, 138). — Ueber die Röstproducte der Schwefelkiese siehe Knapp u. Fortmann (*Dingl.* 187, 155). E. Kopp (*Bull. soc. chim.* [2] 10, 64). — Eine Umänderung von Schwefelkies in Strahlkies oder umgekehrt war durch vierstündiges Erhitzen auf etwa 400°

nicht zu erwirken. In höherer Temperatur entweicht Schwefel. Wöhler (*Ann. Pharm.* 90, 256).

			Berzelius. Schwefelkies.	Berzelius. Strahlkies.
Fe	56	46,67	46,08	45,07
2 S	64	53,33	53,92	53,35
MnO				0,70
SiO^2				0,80
FeS^2	120	100,00	100,00	99,92

Andere Analysen von natürlichem Zweifach-Schwefeleisen s. in *Gmelin's Handb.* 4. Aufl., 3, 220; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 63 u. 802.

B. *Schwefel-Eisenoxydul?* — Durch nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen des Eisenoxyds mit Schwefelpulver, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. — Kastanienbraunes, vom Magnet anziehbares Pulver. — Löst sich nur schwierig in Salzsäure unter Fällung von Schwefel und ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Entzündet sich an der Luft unter der Rothglühhitze, verbrennt wie Zunder und verwandelt sich dabei gänzlich in Eisenoxyd. Berzelius.

C. *Eisenoxysulfid.* — Beim Erhitzen von Eisenoxyd im Schwefelwasserstoffstrome bei einer Temperatur, bei welcher das Glas kaum, die Masse nicht glüht, erhält man ein graues Pulver, welches bei Luftabschluß erhitzt schweflige Säure giebt, in Wasserstoff geglüht ein Gemenge von Eisen und Einfach-Schwefeleisen liefert. Rammelsberg. Vgl. e (2) und f (1).

			Rammelsberg.	
8 Fe	448	57,14	56,40	57,17
9 S	288	36,74	35,28	36,82
3 O	48	6,12		
$Fe^2O^3,3Fe^2S^3$	784	100,00		

D. *Unterschwefligsaures Eisenoxydul.* — 1. Eisen löst sich bei abgehaltener Luft in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwicklung als schwefligs. und unterschwefligs. Eisenoxydul. $2Fe + 3SO^2 = Fe.O^2.SO + Fe.O^2.S^2O$. Das Eisen wird dabei sogleich schwarz und spröde durch Aufnahme von Schwefel. Berthollet (*Ann. Chim.* 2, 58). Es löst sich völlig, bis auf schwarze Flocken. Fordos u. Gélis (*J. Pharm.* [3] 4, 333). Die schweflige Säure wird beim Einwirken auf das Eisen anfangs braun, dann gelb, dann unter Fällung von Schwefel wasserhell. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 8, 102). — Bei Anwendung von sehr concentrirter schwefliger Säure schießt ein Theil des schwefligs. Eisenoxyduls in einigen Tagen in weißen oder grünweißen Krystallen an, Berthollet, A. Vogel; durch Abdampfen und Erkälten der Lösung bei abgehaltener Luft wird das meiste schwefligsaure Eisenoxydul krystallisch abgeschieden und die Mutterlauge liefert, bei sorgfältig abgehaltener Luft im Vacuum verdunstet, Krystalle des unterschwefligsauren Salzes, die jedoch leicht mit Schwefel und Eisenvitriol verunreinigt sind. Luft färbt die farblose Mutterlauge durch Bildung von unterschwefligs. Eisenoxyd gelb; bei nachherigem Verdunsten, selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, verwandelt das Eisenoxyd die unterschweflige Säure in Tetrathionsäure: $Fe^2O^3 + 4(H^2.O^2.S^2O) = 2(Fe.O^2.S^4O^4) + 4H^2O$, und das so erzeugte tetrathions. Eisenoxydul zerfällt bei weiterem Verdunsten in Schwefel, schweflige Säure und Eisenvitriol: $Fe.O^2.S^4O^4 = Fe.O^2.SO^2 + SO^2 + 2S$. Fordos u. Gélis. — Koene (*Pogg.* 63, 245, 431) verdunstet obige Lösung von schwefligs. und unterschwefligs. Eisenoxydul im Vacuum, zieht aus dem Salzgemenge das unterschwefligs. Salz durch 90-procentigen Weingeist aus (wobei jedoch Oxydation unvermeidlich ist), stellt die Lösung 2 Tage mit Eisendrath hin (wobei sich ein ockriger Niederschlag bildet) und verdampft die jetzt noch schwach grünliche Lösung im Vacuum neben Schwefelsäure. — 2. Durch Fällen von Eisen-

vitriol mit unterschwefligs. Baryt und Verdunsten des Filtrats erhält man grüne Krystalle mit einem basischen Eisenoxydsalz gemengt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 306). — Nach (1) grünlichblaue krystallische Masse; in Wasser und Weingeist sehr löslich. Weder die wässrige, noch die weingeistige Lösung verändert sich bei Luftabschluß, aber letztere setzt in Berührung mit Eisendrath mit der Zeit Schwefeleisen, beim Einwirken von schwefliger Säure im Laufe von 3 bis 4 Wochen viel Schwefel ab. — An der Luft zieht das Salz viel Wasser an, oxydirt sich, trocknet ein und verwandelt sich in eine amorphe ockrige Masse. KOENE.

			KOENE.
FeO	72	27,91	26,9
S^2O^2	96	37,21	37,8
5 H^2O	90	34,88	35,3
$Fe.O^2.S^2O,5H^2O$	258	100,00	100,0

Von diesem löslichen Salze ist noch ein unlösliches, vielleicht basisches, zu unterscheiden: Stellt man Drehspäne von Stahl mit gesättigter wässriger schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefäße 14 Tage lang hin, gießt die wasserhelle Flüssigkeit ab und wäscht die schwarzen Stahlspäne mit Wasser, so zeigen sich auf denselben kleine durchscheinende grünweiße Oktaeder. Dieselben entwickeln beim Erhitzen ohne zu schmelzen schweflige Säure nebst etwas Schwefel; sie werden an der Luft undurchsichtig, dann rostfarbig. Sie geben mit concentrirter Salzsäure unter heftigem Aufbrausen schweflige Säure und eine gelbe Lösung, aus welcher sich Schwefel absetzt; ihr Pulver schwärzt sich beim Befeuchten mit Silberlösung; sie lösen sich nicht in Wasser und selbst kochendes nimmt keine Spur Eisen auf; wässrige schweflige Säure löst sie langsam. A. VOGEL.

Ueber *tetrathionsaures Eisenoxydul* siehe D.

E. *Schwefligsaures Eisenoxydul.* — Die bei abgehaltener Luft erhaltene Lösung des Eisens in wässriger schwefliger Säure (welche zugleich unterschwefligs. Eisenoxydul hält [s. o.]) setzt sogleich oder bei abgehaltener Luft verdunstet zuerst Krystalle von schwefligs. Eisenoxydul ab. BERTHOLLET. — Farblose Krystalle, BERTHOLLET; blaßgrüne Krystalle oder weißes Pulver. FORDOS u. GÉLIS. — In einer Glasröhre erhitzt, entwickeln sie schweflige Säure und Wasser (anfangs Wasser, nahe bei 250° schweflige Säure, KOENE), und lassen einen schwarzen Rückstand. Noch feucht, oxydiren sie sich an der Luft. Sie lösen sich sehr wenig in reinem Wasser, leicht in wässriger schwefliger Säure. Diese Lösung färbt sich an der Luft bald dunkelroth. FORDOS u. GÉLIS. Unlöslich in Weingeist, löslich darin bei Gegenwart von schwefliger Säure. Röthet feuchtes Lackmuspapier. KOENE.

			KOENE.
2 FeO	144	39,78	38,53
2 SO^2	128	35,36	35,45
5 H^2O	90	24,86	26,02
$2(Fe.O^2.SO),5H^2O$	362	100,00	100,00

Nach FORDOS u. GÉLIS und nach MUSPRATT (*Phil. Mag.* [3] 30, 414; *J. B.* 1847 u. 1848, 369) ist das Salz $Fe.O^2.SO,3H^2O$.

F. *Schwefligsaures Eisenoxyd.* — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure; die anfangs rothe Lösung entfärbt sich rasch durch Bildung von schwefels. Eisenoxydul. — Schwefligs. Alkalien färben die Eisenoxydsalze auch bei großer Verdünnung satt roth; das Gemisch entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald; beim Erhitzen sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 377; [3] 7, 78). Vgl. Eisenoxydsalze

(III, 313). — a. $Fe^2O^3,SO,6H^2O$. — Man sättigt frisch gefälltes, in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat in einer Kältemischung mit Schwefligsäuregas, filtrirt die rothe Flüssigkeit in ein dem angewandten Wasser gleiches Maß Weingeist von 95 Proc. und entfernt dadurch das im Ueberschuß angewandte Oxydhydrat. Es fallen schön gelbe Flocken von b nieder, welche beim Waschen mit kaltem Wasser 1 At. schweflige Säure verlieren und in a übergehen. — Im feuchten Zustand blaßgelb, Lackmus röthend, sauer und herbe, sehr wenig in Wasser löslich. Entwickelt bei schwacher Wärme schweflige Säure. Wird an der Luft mit der Zeit zu schwefels. Salz. Löst sich in Salzsäure mit intensiv gelber Farbe. Die verdünnte salzsaure Lösung trübt sich nicht mit Chlorbarium, wird nicht durch Ferridcyankalium, aber durch Ferrocyankalium gefällt. Auch in Schwefelsäure löst sich das feuchte Salz unter leichtem Aufbrausen. Nach dem Pressen und Trocknen im kalten Luftstrom luftbeständig, geschmacklos, nur schwach sauer und fast unlöslich in Wasser. Das trockne Salz giebt erst über 200° schweflige Säure aus und löst sich nicht anders als in Salzsäure. KOENE.

			KOENE.
Fe^2O^3	160	48,19	46,72
SO^2	64	19,28	19,15
6 H^2O	108	32,53	34,13
$Fe^2O^3,SO^2,6H^2O$	332	100,00	100,00

b. $2Fe^2O^3,3SO^2$. — Die nach a erhaltenen gelben Flocken, mit Weingeist gewaschen und gepreßt, zerfließen an der Luft und trocknen dann aus. Sie halten im zerflossenen Zustande auf 63,31 Fe^2O^3 37,69 SO^2 (Rechn. 62,5 und 37,5). — Zerfällt mit Wasser in schweflige Säure und a. KOENE.

G. *Unterschwefelsaures Eisenoxydul.* — Man fällt Eisenvitriollösung durch die genau entsprechende Menge von unterschwefels. Baryt und läßt das Filtrat zuerst bei gelinder Wärme, dann freiwillig verdunsten. — Schiefrhombische Säulen von der Farbe und dem Geschmack des Eisenvitriols. Sie bräunen sich etwas an der Luft durch Oxydation, ohne weitere Veränderung. Bei behutsamem Erhitzen lassen sie 49,05 Proc. (Rechn. 49,67) trocknen Eisenvitriol. Sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; beim Kochen der wässrigen Lösung geht das Salz in Eisenvitriol über. HEEREN (*Pogg.* 7, 181).

			HEEREN.
FeO	72	23,53	22,91
S^2O^5	144	47,06	47,05
5 H^2O	90	29,41	30,04
$Fe.O^2.S^2O^4,5H^2O$	306	100,00	100,00

H. *Unterschwefelsaures Eisenoxyd.* — Wässrige Unterschwefelsäure löst nur sehr wenig frischgefälltes Eisenoxydhydrat, vereinigt sich jedoch mit demselben zu einem braunrothen zarten Pulver, welches zu einer spröden braunen Masse austrocknet. Sie ist nicht in Wasser und Weingeist, sehr schwer in Unterschwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich. HEEREN.

			HEEREN.
8 Fe^2O^3	1280	71,75	69,99
S^2O^5	144	8,07	8,25
20 H^2O	360	20,18	21,76
$8Fe^2O^3,S^2O^5,20H^2O$	1784	100,00	100,00

I. *Schwefelsaures Eisenoxydul.* — a. *Neutrales.* — α. *Wasserfreies.* Wird durch Erhitzen der wasserhaltigen Salze bei Luftabschluß als weißes, herbes Pulver erhalten. Spec. Gew. 2,841. FILHOL. — Durch mäßiges Erhitzen bei Luftzutritt unter Umrühren wird, indem das Oxydul Sauerstoff aufnimmt, gelbbrauner *calcinirter Eisenvitriol* erhalten, in dem 1 At. Eisenoxyd und 2 At. Schwefelsäure enthalten sind. Doch ist nach WALTL (*Repert.* 41, 428) völlige Oxydation nicht ohne weitere Zersetzung möglich. — Verwandelt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Entwicklung von schwefliger Säure in basisch-schwefels. Eisenoxyd, Fe^2O^3,SO^3; bei stärkerem Glühen bleibt rothes Eisenoxyd, während die Schwefelsäure theils als wasserfreie Säure, theils zu Sauerstoff und schwefliger Säure zersetzt fortgeht. BUSSY. Bei gelindem Glühen mit Kohle in einer Retorte entwickelt der trockne Eisenvitriol ungefähr 78 Maß schweflige Säure auf 22 Maß Kohlensäure und läßt Eisenoxyd, frei von Schwefeleisen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 433; *J. pr. Chem.* 11, 67). — Zieht an feuchter Luft 7 At. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 438).

			BERZELIUS.	WENZEL.
FeO	72	47,37	47,07	42,17
SO^3	80	52,63	52,93	57,83
$Fe.O^2.SO^2$	152	100,00	100,00	100,00

β. $Fe.O^2.SO^2,H^2O$. — Bleibt beim Erhitzen des siebenfach-gewässerten Salzes bis zu 140° im Vacuum. Verliert das Wasser erst über 280° (zwischen 200 und 300°, MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 152), bei behutsamem Erhitzen ohne Verlust von Säure. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 3, 421).

γ. $Fe.O^2.SO^2, 2H^2O$. — Fügt man zu einer gesättigten Vitriollösung so langsam concentrirte Schwefelsäure, daß sie sich nicht bedeutend erhitzt, bis das Gemisch 1,33 spec. Gew. hat, und läßt unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunsten, so schießt zuerst siebenfach-gewässertes Salz an; wenn $^2/_3$ der Flüssigkeit verdunstet sind, Salz mit 4 At. Wasser, hierauf saures schwefels. Eisenoxydul (III, 343), und endlich zweifach-gewässertes Salz als dunkelgrüne, krystallisch-körnige Masse. v. BONSDORFF (*Ber. über d. Versamml. d. deutschen Naturforscher in Prag*, 124).

δ. $Fe.O^2.SO^2,3H^2O$. — 1. Die Lösung des Vitriols in heißer Salzsäure liefert beim Erkalten theils Krystalle des siebenfach-gewässerten Salzes, theils des dreifach-gewässerten. Letztere sind durchscheinend, viel blasser grün und härter als erstere; in Wasser gelöst liefern sie wieder gewöhnlichen Vitriol. KANE (*Ann. Pharm.* 19, 7). — 2. Beim Abdampfen einer mit viel Schwefelsäure versetzten Vitriollösung erhält man dreifach-gewässertes Salz als weiße feste Rinde. KÜHN (*Schw.* 61, 235).

			KANE.	KÜHN.
FeO	72	34,95	33,4	34,3
SO^3	80	38,84	37,4	39,0
3 H^2O	54	26,21	29,2	26,7
$Fe.O^2.SO^2,3H^2O$	206	100,00	100,0	100,0

ε. $Fe.O^2.SO^2, 4H^2O$. — 1. Nach dem unter γ angegebenen Verfahren erhält man dieses Salz in Krystallen von der grünen Farbe des Chrysopras. BONSDORFF. — Krystallisirt beim Abdampfen der Vitriollösung bei 80°, und kommt mit dem vierfach-gewässerten schwefels. Manganoxydul überein. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 201). — 3. Beim Verdunsten einer mit

überschüssiger Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol im leeren Raum erhält man zuerst Krystalle von Eisenvitriol, dann von Fe.O^2.SO^2,5H^2O, zuletzt von Fe.O^2.SO^2,4H^2O. Blaßgrün, mit dem entsprechenden Mangansalz isomorph. Monoklinisch, von kurz säulenförmigem Habitus, gebildet durch Vorwalten der Flächen $\infty P2$, ∞P, $\infty P\grave{\infty}$. In der oberen Endung herrscht die Basis 0P und das Klinodoma $P\grave{\infty}$ vor, zwischen welchem und $\infty P\grave{\infty}$ noch ein schärferes, nicht bestimmbares liegt. Hinten das Hemidoma $2P\infty$ und damit in einer Zone liegend die Hemipyramide 2P2. Selten erscheint das Hemidoma $-2P\infty$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 98°20′. $\infty P : \infty P\grave{\infty}$ = *130°50′; ∞P : 0P = *90°40′; $\infty P2 : \infty P2$ (Enden der Klinodiagonale) = 133°16′; $\infty P2$: 0P = 90°48′; $\infty P : \infty P2$ = 162°32′; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty}$ (oben) = 119°10′; $P\grave{\infty} : \infty P\grave{\infty}$ = *120°25′; $-2P\infty$: 0P = 126°52′; $2P\infty$: 0P = 125°47′; 2P2 : 2P2 = 141°22′; die beobachteten Winkel weichen von den berechneten zum Theil bis fast 1° ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 9; *J. B.* 1856, 396). SÉNARMONT (*Rammelsberg*, *Neueste Forschungen*, Leipzig 1857, 40).

ζ. Fe.O^2.SO^2,5H^2O. — Darstellung s. ε, 3. — Kleine, grünlichblaue triklinische kurze Säulen, mit dem entsprechenden Mangansalz und mit Kupfervitriol isomorph. $\infty'P'$,, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$ bilden eine Zone, welche durch 0P und $,P,\bar{\infty}$ oben begrenzt wird. Untergeordnet $,P'\breve{\infty}$ und $3'P,\breve{\infty}$, $2'P,\breve{\infty}$. Unvollkommen spaltbar parallel 0P. — $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{\infty}$ = 102°58′; $\infty P\breve{\infty} : \infty P'$, = *128°50′; $\infty P\breve{\infty} : \infty',P$ = *109°0′; $\infty',P : \infty P'$, = 122°10′; $\infty P'$, : 0P = 121°6′; ∞',P : 0P = *98°30′; $\infty P\breve{\infty}$: 0P = *116°10′; $\infty P\infty : ,P'\breve{\infty}$ = 159°52′; $\infty P\breve{\infty} : 2'P,\breve{\infty}$ = 121°43′; $\infty P\breve{\infty} : 3'P,\breve{\infty}$ = 139°33′; $\infty P\bar{\infty}$: 0P = 113°32′; $\infty P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ = *118°8′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis über 1° ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9,9; *J. B.* 1856, 396).

	ε.		MARIGNAC.		ζ.		MARIGNAC.
FeO	72	32,14	31,7	FeO	72	29,75	29,23
SO^3	80	35,72		SO^3	80	33,06	
4 H^2O	72	32,14		5 H^2O	90	37,19	
Fe.O^2.SO^2,4H^2O	224	100,00		Fe.O^2.SO^2,5H^2O	242	100,00	

η. Fe.O^2,7H^2O. — *Eisenvitriol. Grüner Vitriol.* Bildet sich in Schwefeleisen enthaltenden Gruben und theilt sich dem Grubenwasser mit. Natürlich als *Melanterit.* — Verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen unter Wasserstoffentbindung auf; Vitriolöl löst es in der Kälte nur langsam, unter Entwicklung von Wasserstoff, in der Hitze schneller, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Feuchtes oder erhitztes Schwefeleisen verwandelt sich an der Luft in Eisenvitriol (III, 331). — Wird bereitet durch Auflösen von Eisen oder Eisensulfür in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren. Im Großen, unreiner, durch Verwitternlassen oder durch Rösten und Verwitternlassen des natürlichen Schwefeleisens, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen der Lauge, Klären und Erkälten. Auch aus Eisenfrischschlacken oder Eisenspath und Schwefelsäure. Schlägt man aus Grubenwasser, welches Kupfervitriol enthält, das Kupfer durch Eisen nieder, so erhält man eine verdünnte Eisenvitriollösung, welche durch Gradiren, dann durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht wird. — Außer schwefelsaurem Eisenoxyd kann der käufliche Vitriol arsenige Säure, schwefelsaures Kupferoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Manganoxydul, Thonerde, Magnesia oder Kalk enthalten. — Durch Digestion der mit wenig Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung bei abgehaltener Luft mit Eisen oder mit gepulvertem Eisensulfür oder durch Digestion der Lösung mit kohlensaurem Baryt, H. WURTZ, wird er vom Kupfer- und Eisenoxyd befreit; durch Sättigung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, zweitägiges Hinstellen in verschlossenen Gefäßen, Erwärmen und Filtriren vom Arsen, Kupfer und Zinn. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser oder durch Fällen der mit verdünnter Schwefelsäure gekochten Lösung durch Weingeist gereinigt, und zwischen Papier bei höchstens 30° getrocknet. — Gut getrocknet halten die Krystalle sich lange an trockner Luft. BONSDORFF. — Ueber Rei-

nigung des Eisenvitriols s. auch Bonsdorff (*Pogg.* 31, 81). Gieseler (*N. Br. Arch.* 27, 193). Berthemot (*J. Pharm.* 25, 206). Thorel (*Das.* [3] 18, 337). Ruspini (*J. Chim. méd.* [3] 6, 197; *J. B.* 1850, 326). — Dimorph. Blaß grünblaue, durchsichtige, monoklinische, selten rhombische Krystalle. Die gewöhnlichen monoklinischen Krystalle meist von kurzsäulenförmigem Habitus, wie in beistehenden Figuren.

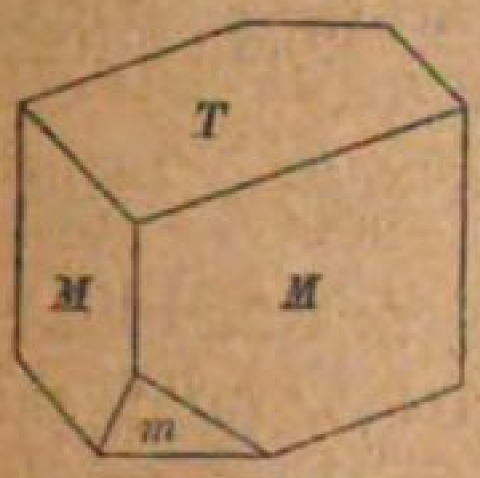


Fig. 1.

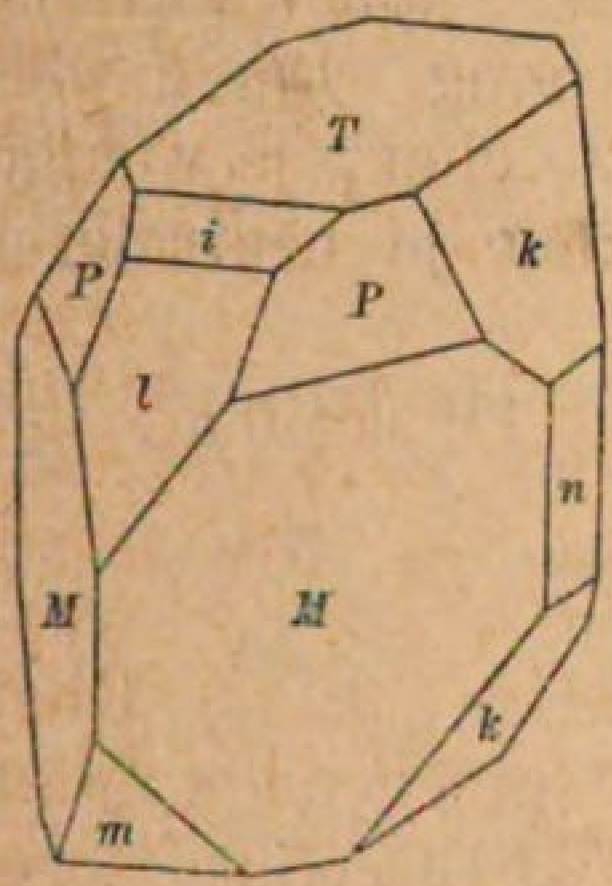


Fig. 2.

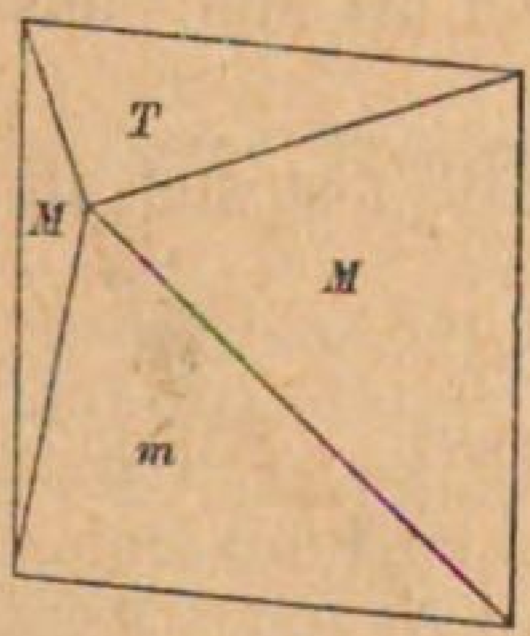


Fig. 3.

Die gemeinste Form besteht aus dem Prisma ∞P (M), dem basischen Pinakoid (T) und dem Hemiorthodoma P∞ (m). Daneben erscheinen noch die Hemiorthodomen —P∞ (l), —4/5P∞ (i), die Klinodomen P∞̀ (k) u. 1/3P∞̀, das Klinopinakoid ∞P∞̀ und die Hemipyramiden —P (P), —1/2P (zwischen P und T), —2P2 (die Kante l, M abstumpfend und mit P und k in einer Zone), —2P2̀ (die Kante k, M abstumpfend und mit n, P, l in einer Zone), 2P2̀ (die Kante zwischen k und hinterem M abstumpfend). — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *82°36′; P∞ : —P∞ = 74°23′; —4/5P∞ : —P∞ = 157°25′; 0P : —P∞ = *118°40′; P∞̀ : P∞̀ (oben) = 67°46′; 1/3P∞̀ : 1/3P∞̀ (oben) = 127°12′; P∞̀ : 1/3P∞̀ = 150°17′; —P : —P = 101°30′; —P : ∞P∞̀ = 129°15′; —P : 0P = 123°40′; —P : ∞P = 155°10′; —P : P∞̀ = 144°30′; —1/2P : —1/2P (klinodiagonale Polkante) = 121°0′; —1/2P : 0P = 139°39′; 0P : ∞P = *98°50′; —P∞ : ∞P = 123°55′; P∞ : ∞P (hinten) = 119°19′; —2P2̀ : —2P2̀ (klinodiagonale Polkante) = 62°56′; —2P2̀ : ∞P∞̀ = 148°32′; 2P2̀ : 2P2̀ (klinodiagonale Polkante) = 51°56′; 2P2̀ : ∞P∞̀ = 154°2′; —2P2 : —2P2 (klinodiagonale Polkante) = 127°22′. Da die Winkel 0P : ∞P (unten) = 81°10′ und ∞P : ∞P = 82°36′ von Haüy für übereinstimmend genommen waren, so hielt Er das Krystallsystem für rhomboedrisch, indem Er P∞ (m) als basische Fläche ansah; Krystalle, wie in Fig. 3 dargestellt, erscheinen alsdann wie ein Rhomboeder, von welchem durch tiefes Eindringen der Basis nur die Mittelkanten geblieben sind. Spaltbar vollkommen parallel 0P, weniger gut parallel ∞P. Rammelsberg (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 362). Aeltere Messungen von Brooke (*Ann. Phil.* 22, 120), Mohs (*Anfangsgr. der Naturgesch. des Mineralreichs*, Wien 1839, 467) weichen nicht unbedeutend von den obigen ab. — Die zweite Form derselben Substanz ist rhombisch. Die Krystalle sind isomorph mit dem Zinkvitriol und in gleicher Weise hemiedrisch. O. Volger (*Leonh. Jahrb. f. Min.* 1855, 152) entdeckte diese Form an der Windgälle im Kanton Uri und nannte sie *Tauriscit*. Er erkannte folgende Flächen: P, 2P, 2P2̆, 2P2̀, ∞P, ∞P∞̆, ∞P∞̀, P∞̆, P∞̀, ∞P2̆. Als Begleiter fanden sich monoklinischer Eisenvitriol und Alaun. — Krystallisirt mit anderen Vitriolen zusammen, nicht selten in anderen Formen. Krystalle, welche auf 1 At. Eisen höchstens 2 bis 3 At. Magnesium oder Zink halten, haben die Form des Eisenvitriols; wenn sie wenigstens 4 At. Magnesium oder Zink auf 1 At. Eisen halten, die des Zinkvitriols, wenn sie höchstens 3 At. Mangan auf 1 At. Eisen halten, die des Eisenvitriols, wenn sie wenigstens 20 At. Mangan auf 1 At. Eisen halten, die des schwefels. Manganoxyduls mit 4 At. Wasser wenn sie wenigstens 18 At. Kupfer auf 1 At. Eisen halten, die des Kupfervitriols; sonst haben die aus Eisen und Kupfervitriol gebildeten die Form des Eisenvitriols. Rammelsberg (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 12). Vgl. auch die III, 25 citirten Verfasser. — In Berührung mit einem Krystall von Zinkvitriol scheidet die übersättigte Lösung des Eisenvitriols rhombische Krystalle von $FeO^2.SO^2.7H^2O$ aus; in Berührung mit einem Krystall von Kupfervitriol triklinische von $FeO^2.SO^2.5H^2O$. Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 3; *J. B.* 1867, 152). — Spec. Gew. 1,904 Filhol, 1,889 bei 3°,9 Playfair u. Joule, 1,884 Schiff, 1,902 Buignet, des natürlichen 1,832·

— Von weißem Pulver, röthet Lackmus fast gar nicht, erst bei Luftzutritt, sofern Oxydsalz entsteht. BONSDORFF. — Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser und lassen bei abgehaltener Luft weißes entwässertes Salz. Sie verwittern an der Luft bei 40 bis 50° (bei etwa 33°, C. PAPE) zu einer weißen Masse, BONSDORFF; auch Vitriolöl und Weingeist entziehen ihnen Wasser unter weißer Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren und bräunen sie sich um so eher, je weniger sie getrocknet waren, je feuchter die Luft und aus einer je neutraleren Lösung sie erhalten wurden.

1 Th. der Krystalle löst sich in 1,6 Th. kaltem, in 0,3 kochendem Wasser,

bei 10°	15°	24°	33°	46°	60°	84°	90°	100°
in 1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,3

Th. Wasser. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 83). 100 Th. der bei 11 bis 14° gesättigten Lösung halten 17,02 wasserfreies Salz. v. HAUER (*J. pr. Chem.* 103, 114); 100 Th. der bei 15° gesättigten halten 37,2 $Fe.O^2.SO^2,7H^2O$. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 118, 362). — Ueber das spec. Gew. der Lösungen s. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 293; *J. B.* 1857, 37). GERLACH (*Dingl.* 181, 129; *J. B.* 1866, 128). — 100 Th. der bei 15° gesättigten Lösung in 40-procentigem Weingeist halten 0,3 wasserhaltiges Salz. SCHIFF. — Die wässrige Lösung ist blaß grünblau. Weingeist und Vitriolöl fällen daraus das weiße, zum Theil entwässerte Salz. Auch Eisessig fällt aus der Lösung das unzersetzte Salz, so daß kein Eisen in der Flüssigkeit bleibt. PERSOZ (*Chim. molecul.* 346). An der Luft trübt sich die Lösung, indem gelbbraunes basisch-schwefels. Eisenoxyd niederfällt und neutrales Oxydsalz mit brauner Farbe gelöst bleibt. Ueber die mit der Zeit und mit der Concentration der Lösung wechselnde Zusammensetzung der Niederschläge und des gelöst bleibenden Salzes siehe MUCK (*J. pr. Chem.* 99, 103; *J. B.* 1866, 241). — Beim Kochen mit Salpetersäure, chlors. Kali und Salzsäure u. s. w. geht das Oxydul in Oxyd über. Auf Zusatz einer kalten Lösung von chlors. Kali zu der kalten Eisenvitriollösung bildet sich ein rother Niederschlag von gewässertem basisch-schwefels. Oxyd; in der Hitze ist der Niederschlag gelb, wasserfrei und schwieriger in Säuren löslich. BARRESWIL (*J. Pharm.* 1843, Août 105). — Wasserstoffhyperoxyd scheidet das Salz $2Fe^2O^3,SO^3,8H^2O$ ab: $6Fe.O^2.SO^2 + 3H^2O^2 = 2Fe^2O^3,SO^3 + 3H^2O + Fe^2O^3,5SO^3$. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129; *J. B.* 1866, 107). — Bei Zusatz von Salmiak bildet die Eisenvitriollösung schwefels. Ammonium-Eisenoxydul und Eisenchlorür-Salmiak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192).

Die Eisenvitriollösung verschluckt unter dunkelbrauner Färbung Stickoxyd, welches auf 2 At. Vitriol fast genau 1 At. (28,9 statt 30) beträgt. Bei überschüssiger Schwefelsäure wird dieselbe Menge Stickoxyd und mit derselben Farbe absorbirt. PELIGOT. — Die Flüssigkeit hält schwefels. Eisenoxydul und Stickoxyd in unverändertem Zustande; letzteres läßt sich im Vacuum oder durch Erhitzen wieder daraus entwickeln, jedoch tritt beim Erhitzen ein kleiner Theil des Stickoxyds Sauerstoff an das Eisenoxydul ab, so daß sich unter Stickgasentwicklung [Stickoxydulentwicklung, CARIUS (*Ann. Pharm.* 94, 138)] dem schwefels. Eisenoxydul etwas schwefels. Oxyd beimischt. — Bringt man die Flüssigkeit neben Chlorcalcium unter eine mit Stickoxyd gefüllte Glocke, so bildet sich, sobald sie concentrirter wird, unter Zersetzung von Stickoxyd Eisenoxydsalz. — Ein Alkali giebt mit der Flüssigkeit einen grauweißen Niederschlag, vielleicht eine Verbindung von Eisen-

oxydulhydrat mit Stickoxyd, welche aber unter Entwicklung des Gases schnell blaugrün, dann gelb wird. Hierbei entsteht weder ein salpeters., noch ein salpetrigs. Salz. — Phosphors. Natron giebt einen rothbraunen Niederschlag, welcher das Stickoxyd gebunden enthält und sich an der Luft unter Bildung von phosphors. Eisenoxyd weiß färbt. Ebenso giebt Ferrocyankalium rothbraune, das Stickoxyd haltende Flocken, die sich an der Luft sogleich bläuen. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 17; *Schw.* 69, 341). — Nach H. DAVY verschlucken 100 Th. Vitriollösung von 1,4 spec. Gew. 0,63 Th. Stickoxyd. $^3/_4$ desselben bleiben unverändert, aber $^1/_4$ desselben erzeugt unter Wasserzersetzung Ammoniak, Salpetersäure (?) und Eisenoxyd, auch wird neben dem Salpetergase etwas Stickgas absorbirt, welches ebenfalls zu Ammoniak wird. Die $^3/_4$ nicht zersetzten Salpetergases lassen sich durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder austreiben. HUMBOLDT u. VAUQUELIN (*Scher. J.* 3, 81). Nach LENSSEN (*J. pr. Chem.* 82, 50; *J. B.* 1861, 153) färbt reines Stickoxyd bei vollständigem Luftabschluß die frisch bereitete Eisenvitriollösung nicht; die Färbung rührt von Untersalpetersäure her. KALLE u. PRICKARTS (*Anal. Zeitschr.* 1, 24; *J. B.* 1861, 305) halten jedoch PELIGOT's Angaben völlig aufrecht.

Die Verbindung des Eisenvitriols mit Stickoxyd ertheilt größeren Mengen von Vitriolöl, wenn keine Erhitzung eintritt, eine purpurrothe Farbe. Vitriolöl, zu welchem wenig Eisenvitriol gemengt ist, färbt sich mit kleinen Mengen von Stickoxyd rosenroth, mit größeren tief purpurroth. Dasselbe rothe Gemisch erhält man mit Vitriolöl, welches Stickoxyd, salpetrige oder Salpetersäure hält, oder mit einem salpeters. Salz gemischt ist, bei Zusatz von gepulvertem Vitriol oder seiner wässrigen Lösung, so langsam, daß keine Erhitzung eintritt; ein Theil des Eisenvitriols reducirt hierbei die salpetrige oder Salpetersäure zu Stickoxyd. Es gründet sich hierauf die Auffindung dieser Oxyde des Stickstoffs im Vitriolöl und die Erkennung von Spuren der salpetrig- und salpetersauren Salze. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. méd.* 11, 504). — Auch beim langsamen Vermischen der mit Stickoxyd gesättigten wässrigen Vitriollösung mit überschüssigem Vitriolöl geht ihre grünbraune Farbe in die rothe über. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 196).

Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure und Fällung weißen neutralen schwefels. Eisenoxyds. Durch Wasser, so behutsam zugefügt, daß keine Erhitzung eintritt, wird die Farbe nur allmählich verdünnt, bis sie endlich unmerklich wird. BUSSY u. LECANU (*J. Pharm.* 11, 341; *Schw.* 46, 368). Wasser entfärbt die Lösung nach vorausgegangener brauner und gelber Färbung. DESBASSINS. Verbindungen, welche das Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, zerstören die Farbe unter weißer Trübung, welche von neutralem schwefels. Eisenoxyd herrührt. So Salpetersäure und ihre Salze, Manganhyperoxyd, BUSSY u. LECANU, sowie Untersalpetersäure und schwefels. Manganoxyd, nicht aber salpetrigs. Salze. DESBASSINS.

			BERZELIUS.	BERGMAN.	KIRWAN.	THOMSON.	MITSCHERLICH.
FeO	72	25,90	25,7	23	28	28,3	56,08
SO^3	80	28,78	28,9	39	26	26,7	
7 H^2O	126	45,32	45,4	38	46	45,0	43,92
$Fe.O^2.SO^2,7H^2O$	284	100,00	100,0	100	100	100,0	100,00

b. *Saures.* — Seine Darstellung s. a, γ (III, 339). Farblose Krystalle von blättrigem Gefüge, dem Gyps ähnlich, fast geschmacklos, schwer in Wasser löslich, welche 28,38 Proc. Oxydul, 45,32 Säure und 25,97 Wasser halten (Verlust 0,33). v. BONSDORFF. Ungefähr $2(Fe.O^2.SO^2),H^2.O^2.SO^2,6H^2O$ (Rechn. 28,23 Proc. FeO, 47,06 SO^3, 24,71 H^2O). GMELIN.

K. *Schwefelsaures Eisenoxydoxydul.* — a. $6(Fe.O^2.SO^2),Fe^2.O^6.(SO^2)^3,60H^2O$. — Ein Gemisch von 2 Th. Eisenvitriol, 2 Th. neutralem schwefels. Eisenoxyd und 5 oder 6 Th. Wasser erwärmt sich nach 15 bis 20

Minuten bedeutend, die Salze lösen sich dabei zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen lange, dünne, sehr blaßgrüne Nadeln liefert. Das so gebildete Salz ist rein, schmeckt styptisch, dann süß. Oxydirt sich langsam an der Luft, schmilzt leicht beim Erhitzen, verliert sein Wasser und dann seine Säure. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. POUMARÈDE (*Compt. rend.* 18, 854 u. 892). — b. $3(Fe.O^2.SO^2),2(Fe^2.O^6.[SO^2]^3),12H^2O$. — Man versetzt eine nicht zu verdünnte Lösung von 16 Th. Eisenvitriol mit 16 Th. concentrirter Schwefelsäure, erhitzt zum Kochen, fügt 1 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. hinzu, dann eine concentrirte heiße Lösung von 5 bis 6 Th. Alaun und verdunstet unter 87°. Das sich abscheidende grüne Krystallpulver wird nach dem Abtropfen in mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser gelöst und im Wasserbade verdunstet. Man erhält so schwarze, schließlich zu einer Kruste zusammengewachsene, reguläre Krystalle. Beobachtete Combination: O, ∞O∞. Auch finden sich hemiedrische Formen. Die Krystallisation des schwarzen Salzes wird durch Zusatz von wenig Kupfervitriol befördert, ohne daß Kupfer in das Salz eintritt. Bei Bildung des Salzes leisten Kali-, Natron-, Ammoniak- oder Chromalaun denselben Dienst. Das wohl abgetropfte und mit starkem Weingeist gewaschene Salz läßt sich unverändert in trocknen verkorkten Gefäßen aufbewahren. Wasser und schwacher Weingeist wirken zersetzend. Leicht in verdünnter Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich. Hält 48,32 Proc. SO^3, 17,65 Fe^2O^3, 2,20 Al^2O^3, 11,60 FeO, 4,04 K^2O, 0,25 Na^2O, 15,94 H^2O. ABICH (*Sv. Vet. Akad. Handlingar* 1842, 5). — Hieran schließt sich der *Voltait*, ein neutrales schwefels. Eisenoxydoxydul, in dem Eisenoxyd theilweise durch Thonerde, Eisenoxydul theilweise durch Kali ersetzt ist. Beobachtete Combinationen: O, ∞O; ∞O∞, O, ∞O. Spec. Gew. 2,79. Härte 3. Schwarzviolett. Vgl. SCACCHI (*Mem. geol. sulla Campania* 1849; *Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges.* 4, 163). TSCHERMAK (*Wien. Akad. Ber.* 56, 1, 824; *J. B.* 1867, 1005). — Eine gesättigte Eisenvitriollösung, zu 4/7 durch Schwefel- und Salpetersäure in Oxydsalz verwandelt und mit den übrigen 3/7 vermischt, giebt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure unter Vermeiden von Erwärmung einer tiefblauen, Berlinerblau ähnlichen Niederschlag, der durch Wasser zerstört wird. BARRESWIL (*J. Pharm.* [3] 4, 455). — c. $Fe.O^2.SO^2,Fe^2.O^2.(SO^2)^3,12H^2O$. — Natürlich als *Römerit*. — Monoklinisch. — ∞P : ∞P (an den Enden der Diagonale) = 101°24′; 0P : ∞P = 98°30′; 0P : ∞P∞ = 101°1′. Spaltbar parallel dem Klinopinakoide. GRAILICH (*Wien. Akad. Ber.* 28, 272). — Spec. Gew. 2,15 bis 2,18. Härte 2,5 bis 3. Rostbraun bis gelb. Durchscheinend. Analyse: TSCHERMAK (*Wien. Akad. Ber.* 28, 272; *J. B.* 1858, 730). — d. $FeO,Fe^2O^3,6SO^3,H^2O$. — Natürlich als *Pettkoit*. — Regulär: ∞O∞, ∞O. Härte 2,5. SCHWARZ. Analyse: PAULINYI (*Jahrb. Min.* 1867, 457). — d. $FeO,Fe^2O^3,6SO^3,15H^2O$. — Man versetzt erkältetes Vitriolöl nach und nach mit Magneteisenhydrat, trennt nach einigen Tagen das abgeschiedene weiße Salz durch ein Asbestfilter von der Flüssigkeit, löst es in möglichst wenig kaltem Wasser und läßt die Lösung neben Schwefelsäure und Kalk verdunsten. — Weiße, zerfließliche, in ganz trockner Luft beständige Krystallkrusten, welche bei etwa 75° anfangen, Wasser zu verlieren und bei höherer Temperatur sich in Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz zersetzen. LEFORT (*J. Pharm.* [4] 10, 87, 240).

		d.	LEFORT (Mittel).
FeO,Fe^2O^3	232	23,62	23,74
6 SO^3	480	48,88	49,99
15 H^2O	270	27,50	
$FeO,Fe^2O^3,6SO^3,15H^2O$	982	100,00	

L. *Schwefels. Eisenoxyd.* — a. *Basisches.* — α. $6Fe^2O^3,SO^3,10H^2O$. — Gef. 80,73 Proc. Fe^2O^3, 6 SO^3, 13,57 H^2O (Rechn. 78,7; 6,5; 14,8). — Durch Ver-

witterung von Schwefelkies im Alaunschiefer gebildet, dunkelbraun, derb, fettglänzend, von braungelbem Pulver, nicht in Wasser, langsam in erwärmter Salzsäure löslich. TH. SCHEERER (*Pogg.* 45, 188).

β. $4Fe^2O^3,SO^3,xH^2O$. — Fällt man neutrales schwefels. Eisenoxyd durch essigs. Baryt und entfernt aus dem Filtrat den Rest der Schwefelsäure durch Barytwasser, so fallen mit dem schwefels. Baryt, durch Schlämmen zu trennende hellbraune Flocken nieder, welche 88,62 Proc. Eisenoxyd und 11,38 Schwefelsäure halten. (Rechn. 88,89; 11,11). ANTHON (*Repert.* 81, 237).

γ. $3Fe^2O^3,SO^3,4H^2O$. — Fällt beim Kochen einer verdünnten Lösung von neutralem schwefels. Eisenoxyd nieder, auch wenn sie schwefels. Kali hält. Vgl. III, 347, unten. Nach dem Trocknen bei 100° leichtes, dunkelpomeranzengelbes Pulver, um so heller, aus einer je verdünnteren Lösung es niederfiel. Es verliert noch vor dem Glühen sein Wasser, wird dunkelbraun und läßt beim Glühen Eisenoxyd. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren. TH. SCHEERER (*Pogg.* 44, 453).

			SCHEERER.
3 Fe^2O^3	480	75,95	74,43
SO^3	80	12,66	12,69
4 H^2O	72	11,39	12,80
$3Fe^2O^3,SO^3,4H^2O$	632	100,00	99,92

δ. $2Fe^2O^3,SO^3,6H^2O$. — Natürlich als *Glockerit*, derb, stalaktitisch. — 1. Fällt im gewässerten Zustande beim Vermischen des neutralen Salzes mit einer unzureichenden Menge Ammoniak nieder. — 2. Beim Aussetzen des wässrigen schwefels. Eisenoxyduls an die Luft. Setzt sich daher in den Vitriol- und Alaunfabriken aus der Vitriol- oder Alaunlauge beim Einwirken der Luft als sogenannter *Schmand* ab. — Die Zusammensetzung der durch Stehen von Eisenvitriollösungen an der Luft gebildeten und fractionirt gesammelten Niederschläge wechselt mit der sich stetig ändernden Beschaffenheit der Flüssigkeit. MUCK (*J. pr. Chem.* 99, 103; *J. B.* 1866, 241). — Die von WITTSTEIN (*Repert. Pharm.* [3] 1, 185; *J. B.* 1847 u. 1848, 443) angegebene Zusammensetzung: $2Fe^2O^3,3SO^3,8H^2O$ läßt sich nach MUCK nicht erreichen. — 3. Fällt sogleich auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Eisenvitriollösung nieder. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 131). S. III, 342. — Gelbbraun. Verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird braunroth; entwickelt bei stärkerem Glühen die Schwefelsäure in zersetztem Zustande. BERZELIUS (*Gilb.* 40, 293).

	Trocken.		BERZELIUS.	THOMSON.
2 Fe^2O^3	320	80	79,8	80
SO^3	80	20	20,2	20
$2Fe^2O^3,SO^3$	400	100	100,0	100

	Gewässert.		BERZELIUS.	SOUBEIRAN.
2 Fe^2O^3	320	62,99	62,4	59,0
SO^3	80	15,75	15,9	11,5
6 H^2O	108	21,26	21,7	29,5
$2Fe^2O^3,SO^3,6H^2O$	508	100,00	100,0	100,0

	Gewässert.		MÜHLHÄUSER (3).
2 Fe^2O^3	320	59,2	60,17
SO^3	80	14,6	13,93
8 H^2O	144	26,2	
$2Fe^2O^3,SO^3,8H^2O$	544	100,0	

Das von SOUBEIRAN untersuchte Salz war durch Fällen des neutralen schwefels. Eisenoxyds mit kohlens. Kali in der Kälte erhalten. — Analysen des natürlichen s. in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 662.

ε. $Fe^2O^2,SO^3,3H^2O$. — Man versetzt wässriges schwefels. Eisenoxyd so lange mit kohlens. Kali, als ohne bleibende Trübung möglich ist und bewirkt die Fällung durch Erhitzen der rothen Flüssigkeit. — Hellrothgelbes Pulver. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329; *J. Pharm.* 16, 525).

			Soubeiran.
Fe^2O^3	160	54,42	55,5
SO^3	80	27,21	25,5
3 H^2O	54	18,37	19,0
$Fe^2O^3,SO^3,3H^2O$	294	100,00	100,0

ζ. $4Fe^2O^3,5SO^3,13H^2O$. — Natürlich als *Carphosiderit*. — Spec. Gew. 2,49 bis 2,5, Breithaupt; 2,728. Pisani. Analyse von Pisani (*Compt. rend.* 58, 242).

η. $2Fe^2O^3,3SO^3,7H^2O$. — Natürlich als *Raimondit*. Dünne sechseckige Tafeln von 3,190 bis 3,222 spec. Gew. Härte 3 bis 3,25. — ϑ. $3Fe^2O^3,5SO^3,2H^2O$. — Natürlich als *Apatolit*. — ι. $3Fe^2O^3,5SO^3,27H^2O$. — Natürlich als *Fibroferrit*. — Faserig, fast weiß. Spec. Gew. 1,84. Härte 1,5 bis 2. Analysen dieser 3 Mineralien in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 656 u. 657.

$\varkappa$. $Fe^2O^3,2SO^3,xH^2O$. — Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung des neutralen schwefels. Eisenoxyds Kalkhydrat oder kohlens. Kalk, bis das niederfallende halbsaure Salz sich nicht wieder löst und filtrirt rasch, so hält das dunkelbraune Filtrat dieses basische Salz. Auch kann man die concentrirte Lösung des neutralen Salzes mit kaltgefälltem (heißgefälltes löst sich nicht) Salz δ schütteln; doch löst sich hierbei nicht genug von letzterem, um alles neutrale Salz umzuwandeln. Der gelbe Ueberzug, mit welchem sich die der Luft dargebotenen Krystalle des Eisenvitriols bedecken, ist dasselbe Salz; die Lösung eines solchen Vitriols in kaltem Wasser setzt daher beim Erhitzen viel Salz δ ab. — Beim freiwilligen Verdunsten läßt die Lösung eine gummiähnliche gelbbraune Masse. Sich selbst überlassen zerfällt sie zum Theil in niederfallendes Salz δ, und gelöst bleibendes neutrales Salz, jedoch um so unvollständiger, je concentrirter sie ist. Zur völligen Zersetzung ist Siedhitze nöthig. — Dieses Salz ist mit schwefels. Ammoniak oder Kali zu Doppelsalzen verbindbar und treibt aus den Verbindungen dieser schwefels. Alkalien mit neutralem schwefels. Eisenoxyd dieses aus. Maus (*Pogg.* 11, 77). — Ein krystallisches, dunkel schwefelgelbes, in kaltem Wasser vollständig, in heißem unter geringer Zersetzung lösliches Salz, welches sich beim Erhitzen von Kupfer- und Eisenvitriollösungen in verschlossenen Röhren bildet, hat nach Abzug von einigen Procenten Kupfer- und Eisenvitriol die Zusammensetzung $Fe^2O^3,2SO^3,2H^2O$. Wibel (*Ueber die Reduct. der Kupferoxydsalze durch Eisenoxydulsalze*, Hamburg 1864, 10).

			Maus.
Fe^2O^3	160	50	49,9
2 SO^3	160	50	50,1
$Fe^2O^3,2SO^3$	320	100	100,0

λ. $2Fe^2O^3,5SO^3,12H^2O$ oder $18H^2O$. — Natürlich als *Misy* oder *Copiapit*. Krystallisch. Hexagonal? Spec. Gew. 2,14, Härte 1,5. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 655.

b. *Neutrales*. — α. *Wasserfreies*. $Fe^2.O^6.3SO^2$. — 1. Durch Erhitzen von β. — 2. Wird aus der concentrirten wässrigen Lösung von β durch Vitriolöl gefällt. — 3. Durch Eintragen von Eisenvitriol in siedende concentrirte Schwefelsäure und Erkaltenlassen. Hart (*Chem. Gaz.* 1854, 350; *J. B.* 1854, 363). Auf ähnliche Weise von Ulrich (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1859, Nr. 24; *Chem. Centr.* 1859, 857) zufällig erhalten. — Nach (1) und (2) weißes Pulver, welches wegen langsamer Löslichkeit schwach, aber nach der Auflösung in Wasser stark eisenhaft schmeckt. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen wasserfreie Schwefelsäure. Zieht langsam Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt endlich zu einer braunen Flüssigkeit. Löst sich durchaus nicht in Vitriolöl. Nach (3) sehr kleine krystallische Schuppen, Hart, kleine blaßpfirsichblüthrothe rhombische Oktaeder, durch 2 parallele Endflächen tafel-

förmig erscheinend, in Wasser und Salzsäure fast unlöslich. ULRICH. Rhombisch, Krystalle von tafelartigem Habitus durch Vorwalten des basischen Pinakoids. Außerdem die Pyramiden P und 2P; das Makrodoma 2P$\bar{\infty}$, die Pynakoide ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$. — 2P$\bar{\infty}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 142°44′; 2P$\bar{\infty}$: 0P = 127°16′; P : 0P = 137°57′; 2P : 0P = 119°0′; P : 2P = 161°3′; 2P : ∞P$\bar{\infty}$ = 126°50′; 2P : 2P$\bar{\infty}$ = 143°10′. Messung und Berechnung weichen bis auf 1° von einander ab. LANG (*Wien. Akad. Ber.* 61, 191).

			ULRICH.	THOMSEN, BUSSY u. LECANU.
Fe^2O^3	160	40	40,6	40
3 SO^3	240	60	58,8	60
$Fe^2.O^6.3SO^2$	400	100	99,4	100

β. Gewässertes. — Eisenvitriolauflösung, der Luft ausgesetzt oder mit Salpetersäure gekocht und durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen zur Trockne von der zugesetzten Säure befreit, zerfällt in basisches Salz a, δ und in auflösliches neutrales; vgl. a, δ (III, 345); ist die Vitriollösung zuvor mit halb so viel Schwefelsäure versetzt, wie sie bereits enthält, so geht sie völlig in neutrales Oxydsalz über. Durch Behandeln eines der basischeren Salze oder des Eisenoxyds mit verdünnter Schwefelsäure, oder von Eisenfeile oder Eisenvitriol mit überschüssigem Vitriolöl bis zum Verdampfen des Ueberschusses und Auflösen in Wasser erhält man dieselbe Lösung. 30 Pfd. Eisenoxydhydrat, 70 Pfd. rothes Oxyd und 150 Pfd. Vitriolöl, in einem eisernen Kessel erhitzt, kommen in heftiges Erglühen unter Entwicklung von Vitriolöldampf und Herumschleudern der Masse. PRÜCKNER (*Schw.* 66, 296). — Die gelbbraune, stark Lackmus röthende Flüssigkeit wird beim Abdampfen zu einem braungelben Syrup, welcher bei längerem Aufbewahren zu einer theils blaßgelben, theils weißen Masse von undeutlich krystallisirtem gewässertem Salz gesteht. Die von HAUSMANN und SYLVESTER (*Ann. Phil.* 13, 298 u. 460) aus der Lösung erhaltenen farblosen regelmäßigen Oktaeder waren wahrscheinlich Ammoniak-Eisenalaun oder Kali-Eisenalaun. FORCHHAMMER (*Ann. Phil.* 21, 409). Bei weiterem Abdampfen bleibt eine braune harzähnliche Masse, welche bei völliger Entwässerung in schmutzig weißes trocknes Salz übergeht. Die harzähnliche Masse ist schwierig zu trocknen; aber noch heiß mit etwas Wasser gemengt, erstarrt sie plötzlich und läßt sich dann leicht bei gelinder Wärme trocknen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 223). — Die concentrirte wässrige Lösung trübt sich nicht beim Sieden; aber desto mehr und bei um so schwächerem Erwärmen, je verdünnter sie ist, und setzt Salz a, γ ab. Die Lösung von 1 Th. Salz in 100 Wasser fängt bei 95° an sich zu trüben und setzt beim Sieden ungefähr 1/3 sämmtlichen Eisenoxyds als Salz a, γ ab; bei 200 Th. Wasser sind diese Zahlen: 70° und 1/2; bei 400 Wasser: 59° und 3/4; bei 800 Wasser: 50° und 7/8; bei 1000 Wasser: 47,5° und 9/10. TH. SCHEERER (*Pogg.* 44, 453). Bei der Digestion der Lösung mit Eisenfeile entsteht Eisenvitriol; doch entwickelt sich auch Wasserstoff unter Fällung von basischem Oxydsalz. BERZELIUS. Beim Kochen der Lösung mit Silber entstehen schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Silberoxyd; aber beim Erkalten der Flüssigkeit wird unter Ausscheidung von Silber wieder Eisenoxydsalz erzeugt. — Die mit Kochsalz versetzte Lösung entwickelt bei 60° Salzsäure, nach dem Abdampfen zur Trockne bei weiterem Erhitzen unter Luftzutritt Chlor, während schwefels. Natron nebst freiem Eisenoxyd bleibt. SCHAFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 43, 28). — Das Salz ist auch in Weingeist löslich.

Der *Coquimbit* ist $Fe^2.O^6.(SO^2)^3,9H^2O$. Krystallisirt hexagonal. P = 58° (Basis). Gewöhnliche Combination ∞P, P, 0P, von kurzsäulenförmigen oder tafelartigem Habitus. Violettweiß, von muschligem Bruche. Spec. Gew. 2 bis 2,1. Härte 2 bis 2,5. Analysen von G. Rose (*Pogg.* 27, 309).

M. *Schwefelkohlenstoff-Eisensulfür.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium giebt mit Eisenoxydulsalzen ein klares tief weinrothes Gemisch, welches allmählich dunkler, zu einer bei auffallendem Lichte tintenschwarzen Flüssigkeit wird, bei Ueberschuß des Eisenoxydulsalzes fällt ein Theil der Verbindung als schwarzes Pulver nieder. Berzelius. Bei gelindem Erwärmen entweicht Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines basischen Salzes; bei 100° scheint aller Schwefelkohlenstoff zu entweichen. Löw (*Pharm. Viertelj.* 14, 377).

N. *Schwefelkohlenstoff-Eisensulfid.* — Eisenoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen auch nach dem Trocknen dunkelrothen Niederschlag von umbrabraunem Pulver. Dieser entwickelt bei gelindem Erhitzen zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel und läßt Eisensulfür. Es ist nicht in Wasser löslich. Berzelius.

O. *Schwefelphosphor-Eisensulfür.* — FeS,P^2S. — Feingeriebener künstlicher Magnetkies in einer Kugelröhre in Wasserstoff mit Schwefelphosphor (P^2S) erwärmt, nimmt denselben mit Heftigkeit auf, wobei die dunkelgelbe Farbe des Pulvers in Schwarz übergeht. Es entsteht FeS,P^2S, mit wenig $2FeS,P^2S^3$ verunreinigt. Berzelius.

P. *Dreifach-Schwefelphosphor-Eisensulfür.* — $2FeS,P^2S^3$. — Durch Erwärmen von gepulvertem Schwefelkies mit Schwefelphosphor (P^2S) auf dieselbe Weise; die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Schwefelphosphors bleibt ein Klumpen, außen durch einen Ueberzug von P^3S geröthet, innen dunkelgelb, schwach metallglänzend, etwas körnig. Die Verbindung läßt bei der Destillation $2FeS,P^2S$ als schwarzbraunen Rückstand, nicht durch Salzsäure, nur durch kochende Salpetersalzsäure zersetzbar. Auch die unzersetzte Verbindung löst sich nicht in kochender Salzsäure; an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam mit schwachem Geruch nach Schwefelwasserstoff. Berzelius (*Ann. Pharm.* 46, 256).

			Berzelius.
2 Fe	112	33,54	33,90
2 P	62	18,56	18,12
5 S	160	47,90	47,98
$Fe^2.S^4.P^2S$	334	100,00	100,00

Q. *Schwefel- und phosphorsaures Eisenoxyd.* — $5Fe^2O^3,2P^2O^5,4SO^3,32H^2O$. — Natürlich als *Diadochit.* — Spec. Gew. 2,035. Härte = 3. Analyse: Plattner (*Rammelsberg's Handwörterb. Suppl.* 1, 45).

Eisen und Selen.

A. *Seleneisen.* — a. *Wasserfreies.* — Selendämpfe, über heiße Eisenfeile geleitet, verbinden sich damit unter Feuerentwicklung; beim Erhitzen von Eisenfeile mit Selenpulver geht die Verbindung unvollständig und ohne Feuer vor sich. — Gelblichgrau, metallglänzend, hart, spröde, von körnigem Bruche, in der Hitze zusammenbackend. Schmilzt vor dem Löthrohr unter Entwicklung von Selensuboxyd zu einer schwarzen spröden Kugel von muschligem Bruch, welches selenigs. Eisenoxydul zu sein scheint. Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff (und Bildung von Eisenchlorid, Little)

auf; ist die Salzsäure lufthaltig, oder ist Luft zugegen, so erfolgt rothe Trübung von abgeschiedenem Selen; zugleich entwickelt sich noch ein anderes, sehr übelriechendes, nicht von Wasser und wässrigen Alkalien absorbirbares Gas, welches salpeters. Quecksilberoxydul schwarz fällt. BERZELIUS. — Läßt sich unter Borax im hessischen Tiegel schmelzen. Leicht zerreiblich, an der Luft sich verändernd, von 6,38 spec. Gew. Giebt mit verdünnter Salpetersäure Selenwasserstoff aus und löst sich in concentrirter zu einer gelben Flüssigkeit. LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *Chem. Centr.* 1860, 121). — Das gepulverte Seleneisen verwandelt sich beim Erhitzen mit mehr Selen, durch Aufnahme desselben, in ein bräunliches Pulver, welches nicht in Salzsäure löslich ist und das überschüssige Selen in starker Rothglühhitze verliert. BERZELIUS.

			LITTLE.
2 Fe	112	32,09	32,5
3 Se	237	67,91	
Fe^2Se^3	349	100,00	

b. *Gewässertes.* — Selenwasserstoff fällt aus Eisenoxydulsalzen violettbraunes gewässertes Einfach-Seleneisen; aus essigs. Eisenoxydul ist der Niederschlag schwarz. Eisenoxydsalze werden zuerst zu Oxydulsalzen reducirt; dann fällt derselbe Niederschlag. — In Alkalien und Schwefelammonium unlöslich; in Essigsäure, Salz- und Salpetersäure löslich. REEB (*J. Pharm.* [4] 9, 173).

B. *Selenigsaures Eisenoxydul.* — Die selenige Säure greift das Eisen kaum an; sie überzieht es mit einer kupferrothen Haut von Selen. — a. *Gesättigtes.* — Durch Doppelzersetzung. — Weißer Niederschlag, der sich an der Luft grau, dann gelb färbt. — Löst sich im frischgefällten Zustande in Salzsäure zu Eisenchlorid und seleniger Säure, während ein Theil des Selens abgeschieden wird.

b. *Halbgesättigtes.* — Durch Auflösen von a in seleniger Säure, woraus es sich bald absetzt. Wenig in Wasser löslich; die Auflösung giebt beim Erhitzen einen braunen Niederschlag, der ein Gemenge von Selen und von selenigs. Eisenoxyd ist. BERZELIUS.

C. *Selenigsaures Eisenoxyd.* — a. $2Fe^2O^3,3SeO^2,xH^2O$. — Durch Digestion von b oder c mit Ammoniak. Nicht in Wasser löslich; geht jedoch mit demselben durch das Filter. Enthält ungefähr 48 Oxyd auf 52 Säure (Rechn. 49 u. 51), die in der Hitze völlig entweicht.

b. *Neutrales.* — Durch Doppelzersetzung, BERZELIUS; aus selenigs. Ammoniak und Eisenchlorid. MUSPRATT. — Weißes Pulver, wird durch Trocknen etwas gelblich. Liefert in der Hitze Wasser, wird roth und verliert dann alle Säure. Hält $Fe^2.O^6.(SeO)^3,4HO$. MUSPRATT (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 52; *J. B.* 1849, 251).

c. $Fe^2O^3,6SeO^2,xH^2O$. — Krystallisirt aus einer Lösung des Eisens in einem überschüssigen Gemisch von kochender Salpetersäure und seleniger Säure beim Erkalten in pistaciengrünen Blättern, welche in der Hitze ihr Wasser verlieren, schwarz und beim Erkalten roth erscheinen und welche dann alle selenige Säure entwickeln, Eisenoxyd lassend. Nicht in Wasser, mit pomeranzengelber Farbe in Salzsäure löslich. BERZELIUS.

D. *Selensaures Eisenoxydul.* — a. $Fe.O^2.SeO^2,5H^2O$. — Krystallisirt bei höherer Temperatur in der Form des Kupfervitriols. Scheint sich auch durch Verwitterung von b zu bilden. WOHLWILL (*Ann. Pharm.* 114, 169; *J. B.* 1860, 89).

b. $Fe.O^2.SeO^2,7H^2O$. — Man löst Eisendrath in verdünnter Selensäure. Beim Verdunsten auch in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre setzt sich reichlich Eisenoxyd ab. Wenig über 0° krystallisirt das Salz in flächenreichen, mit dem Eisenvitriol isomorphen Formen. WOHLWILL. — Das Eisen wird in der Kälte nur langsam angegriffen; in der Wärme scheidet sich Selen ab und entwickelt sich Selenwasserstoff. TOPSÖE. — 2. Die Lösung von fein gepulvertem Eisenspath in verdünnter Selensäure giebt neben Schwefelsäure in leerem Raum verdunstet, große, blaßgrüne, durchsichtige Krystalle von der Form des Eisenvitriols. Aus der Mutterlauge genommen, werden sie unter Wasserverlust sogleich matt. Die Krystalle sind sehr flächenreich, monoklinisch, isomorph mit Eisenvitriol. $\infty P : \infty P = 82°20'$; $\infty P : 0P = 99°31'$ annähernd. TOPSÖE. (*Selens. Salte* 33).

Eisen und Jod.

A. *Eisenjodür.* — a. *Wasserfreies.* FeJ^2. — 1. Beide Körper vereinigen sich leicht unter Wärmeentwicklung, sowohl wenn sie in trocknem Zustande, als auch wenn sie unter Wasser zusammengebracht werden. — Als SERULLAS durch einen glühenden Flintenlauf, welcher Kohle enthielt, Joddampf und Wasserdampf leitete, erhielt er sehr glänzende, der Goldfeile ähnliche Krystalle, welche Jod und Eisen enthielten. — Zur Darstellung erhitzt man Eisenfeile in gut bedecktem Porzellantiegel rasch zum Glühen, setzt dabei Jod in kleinen Mengen hinzu, sobald die Glühhitze erreicht ist, eine größere Menge Jod, erhitzt die geschmolzene Masse, bis sich nur wenig Joddampf zeigt, und läßt dann gut bedeckt erkalten. Sobald die Temperatur nur wenig unter Glühhitze sinkt, entwickelt sich plötzlich eine große Menge Joddampf. Daher hält die glühendflüssige Masse wahrscheinlich eine höhere Jodverbindung. Es bleibt eine flüssige Masse, die nach dem Erkalten reines, graues, blättriges Eisenjodür ist. CARIUS u. WANKLYN (*Ann. Pharm.* 120, 69; *J. B.* 1861, 562). — Auch durch Einkochen der wässrigen Lösung erhält man eine stahlgraue, blättrige, bei 177° schmelzende Masse von scharfem, schrumpfendem Geschmack, beim Erhitzen an der Luft Eisenoxyd liefernd. TODD THOMSON. — In höherer Temp. verdampfbar. GAY-LUSSAC. DAVY. — Nach DE LUCA (*Compt. rend.* 55, 615) ist [nach welcher Weise dargestelltes?] vollständig reines Eisenjodür in trocknem Zustande weiß, feinpulvrig, bei auch nur sehr geringem Wassergehalt grünlich und krystallisch, entwickelt beim Erhitzen [unter Luftzutritt?] Joddämpfe und läßt einen magnetischen Rückstand.

b. *Gewässertes.* — Die wässrige Lösung, im Wasserbade abgedampft, liefert dunkelgrünbraune rhombische Krystalle, welche bei stärkerem Erhitzen an der Luft Wasser und Jod entwickeln und Eisenoxyd lassen. J. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 7, 156; *N. Br. Arch.* 5, 56). Die wässrige Lösung, in einer Retorte eingekocht, bis sie schäumt und Oelconsistenz erhalten hat, gesteht zu einer grünschwarzen, aus grünen Krystallen bestehenden Masse, welche sich selbst in verschlossenen lufthaltigen Gefäßen höher oxydirt. KERNER (*Ann. Pharm.* 29, 183). MIALHE (*Bull. de thérap.* 25, 278). — Die Krystallmasse ist grauschwarz, strahlig, und liefert ein blaugrünes Pulver, welches, in einer verschlossenen Flasche vier Monate aufbewahrt, sich mit Blättern von Jod bedeckt, und sich dann nur theilweise mit schwarzbrauner Farbe in Wasser löst, während Eisenoxyd ungelöst bleibt. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 329). — Die Lösung oxydirt sich schnell an der Luft unter

Bildung von basischem Oxydsalz. Berzelius. Dieses wird durch Zusatz von Zucker (2 Th. auf 1 Jod) und Eindampfen bis zur Syrupsdicke ganz verhindert. Frederking. Wasserstoffhyperoxyd scheidet Oxydhydrat und alles Jod ab. $2FeJ^2 + 3H^2O^2 = Fe^2.O^6.H^6 + 2J^2$. Weltzien (*Ann. Pharm.* 138, 129).

			Smith.
Fe	56	14,0	14,14
2 J	254	63,5	63,64
5 H^2O	90	22,5	22,22
$FeJ^2,5H^2O$	400	100,0	100,00

Die Existenz eines *Eisenjodids* ist zweifelhaft. Eisenjodür löst zwar Jod zu einer braunen Flüssigkeit, jedoch zeigt diese das Verhalten der Eisenoxydulsalze; nur solche Reagentien, welche das Jod veranlassen, durch Wasserzersetzung Eisenoxyd zu bilden, zeigen Eisenoxydsalzreactionen. Kerner (*Ann. Pharm.* 30, 117). Oberdörffer (*N. Br. Arch.* 22, 296). Aehnlich verhält sich eine Lösung von frischgefälltem Eisenoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure. Kerner. Sie ist gelbroth und zerfällt beim Erwärmen theilweise in Jodür und freies Jod. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 5, 333). Auch die durch Oxydation von Eisenjodürlösung an der Luft unter Abscheidung von Oxydhydrat sich bildende Flüssigkeit scheint nur Jodür und freies Jod zu enthalten. Squire (*Phil. Mag. J.* 9, 79). — Dagegen bläut sich nach Mohr (*Ann. Pharm.* 105, 53; *J. B.* 1858, 97) eine sehr verdünnte (1 : 12289) Eisenchloridlösung auf Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister erst nach längerer Zeit und ganz schwach. Auch eine verdünnte Eisenvitriollösung nimmt namhafte Mengen von Jod auf, bevor die Jodstärkereaction auftritt. — Aus Eisenoxyd, Aether und Jodwasserstoffsäure bildet sich eine rothe Lösung, welche erst nach längerer Zeit durch Ferridcyankalium blau gefällt wird. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 161; *J. B.* 1865, 225). Nach Ordway (*Sill. Am. J.* [2] 26, 197) nehmen 2 At. HJ bei längerer Digestion 5 At. Eisenoxydhydrat auf.

B. *Jodsaures Eisenoxydul?* — Eisen löst sich in verdünnter oder concentrirter Jodsäure ohne Brausen; beim Kochen der Lösung fällt ein weißes Pulver nieder. A. Connell (*N. Ed. Phil. J.* 11, 72). — Jods. Kali fällt Eisenvitriollösung gelbweiß. Pleischl. Der Niederschlag ist in überschüssiger Eisenvitriollösung löslich; daher entsteht erst bei größeren Mengen von jods. Kali ein bleibender, schmutzig fleischrother Niederschlag. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Vitriollösung; letztere Lösung läßt beim Kochen unter Freiwerden von Jod basisch-jods. Eisenoxyd fallen. Geiger (*Mag. Pharm.* 29, 252). — Der Niederschlag, welchen jods. Kali mit Eisenvitriol erzeugt, ist anfangs weiß, wird aber unter Freiwerden von Jod bald gelb, dann zu braunem basisch-jods. Eisenoxyd; die übrige gelbe Flüssigkeit setzt beim Kochen noch mehr ab und hält jetzt Jodwasserstoff. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 559). — Mit Eisenchlorür gibt jods. Kali einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Chlorentwicklung bräunt. Simon.

C. *Jodsaures Eisenoxyd.* — a. Fällt beim Erhitzen des Gemisches von jods. Kali und Eisenvitriol als gelbbraunes Pulver von Eisengeschmack nieder. Verpufft beim Erhitzen mit Papier unter Bildung von Joddampf. Geiger. — Der in der Kälte bei längerem Stehen des Gemisches gebildete hellbraune Niederschlag löst sich in Salzsäure unter starker Chlorentwicklung, worauf Ammoniak ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Jodstickstoff fällt, nach dem Trocknen heftig verpuffend. Löst sich leicht in Salpetersäure zu einer Flüssigkeit, welche keine Jodwasserstoffsäure enthält, da sie mit salpeters. Silberoxyd einen völlig in Ammoniak löslichen, starken Niederschlag erzeugt. Der hellbraune Niederschlag enthält 19,28 Proc. Oxyd, 70,73 Jodsäure und 9,99 Wasser, ist also $3Fe^2O^3.5J^2O^5,15H^2O$ (Rechn. 19,83; 69,01; 11,16). Rammelsberg.

b. $Fe^2O^3,2J^2O^5,8H^2O$. — Jodsäure und jods. Kali geben mit Eisenchlorid einen weißen, in überschüssigem Eisenchlorid löslichen Niederschlag.

PLEISCHL. Derselbe ist nach dem Waschen und Trocknen schmutzig weiß, von schwachem Eisengeschmack, zerfällt beim Erhitzen in Joddampf und Eisenoxyd, verpufft beim Erhitzen mit Kohlenpulver und löst sich in 500 Th. Wasser; die Lösung ist farblos und bräunt sich etwas beim Erhitzen unter Absatz weniger Flocken. GEIGER. — Der mit jods. Natron und schwefels. Ammonium-Eisenoxyd erhaltene Niederschlag ist gelbweiß, nach dem Trocknen mit einem Stich ins Röthliche, zerfällt beim Glühen in Sauerstoff, Joddampf und Eisenoxyd und löst sich schwer in Salpetersäure. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
Fe^2O^3	160	16,47	15,92
2 J^2O^5	668	68,72	69,37
8 H^2O	144	14,81	14,71
$Fe^2O^3,2J^2O^5,8H^2O$	972	100,00	100,00

Ueberjods. Alkalien geben mit Eisenoxydulsalzen einen gelbweißen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag, BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 260), von jods. Eisenoxyd. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 528).

D. *Ueberjodsaures Eisenoxyd.* — Die Lösung von $Na.O.JO^3$ verhält sich gegen gelöste Eisenoxydsalze wie gegen Oxydulsalze. BENCKISER. — Aus Lösungen von Eisenoxydsalzen fällt die Lösung von $2K^2O,J^2O^7,9H^2O$ einen hellbraungelben, zu dunkelbraunen Stücken von glänzendem Bruch austrocknenden Niederschlag, welcher ein helles Pulver liefert. Verliert über Schwefelsäure 7,43 Proc. Wasser ($4^1/_2$ At.H^2O = 7,52), bei 100° 11,15 (6 At. = 10,1), bei 200° 15,03 (9 At. = 15,27). RAMMELSBERG.

	Lufttrocken.		RAMMELSBERG.
2 Fe	224	21,05	21,75
2 J	254	23,87	23,87
13 O	208	19,55	
21 H^2O	378	35,53	
$2Fe^2O^3,J^2O^7,21H^2O$	1064	100,00	

Eisen und Brom.

A. *Eisenbromür.* — a. *Wasserfreies.* — Das Brom wirkt in der Kälte nicht auf Eisen. BERTHEMOT. — 1. Schwach glühender Eisendrath, über welchen man Bromdampf leitet, schmilzt unter heftigem Erglühen zu gelblichem Eisenbromür von krystallischem Bruche. LIEBIG (*Schw.* 48, 107). Eisenfeile backt hierbei zu einer graulichen Masse zusammen, welche mit goldgelben, sublimirbaren Schuppen von Bromeisen [Bromid?] bedeckt ist. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391; *J. Pharm.* 16, 657). — 2. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Bromammonium bleibt unter Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak sehr schwer schmelzbares Bromeisen. LÖWIG. — 3. Die Lösung von überschüssigem Eisen in Brom und Wasser läßt nach dem Abdampfen das trockne Bromeisen. BERTHEMOT. — Das Eisenbromür giebt, bei Luftzutritt geglüht, sublimirtes Eisenbromid, während Eisenoxyd bleibt. LÖWIG.

			BERTHEMOT.
Fe	56	25,93	26,04
2 Br	160	74,07	73,96
$FeBr^2$	216	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Durch Auflösen des Bromürs in Wasser oder des Eisens in Brom und Wasser, oder in wässrigem Bromwasserstoff, wobei sich Wasserstoff entwickelt, erhält man eine blaßgrüne Lösung, welche nach dem Abdampfen erkältet, rhombische Tafeln von sechsfach gewässertem Bromeisen liefert, und welche sich an der Luft unter Absetzen von Eisenoxybromid bräunt. Löwig.

B. *Eisenbromid.* — 1. Man erhitzt Eisenbromür mit Brom. Löwig. — 2. Man dampft die Lösung des Eisens in überschüssigem Bromwasser zur Trockne ab. Liebig. — Braunroth; schmilzt bei mäßiger Hitze und sublimirt beim Erhitzen zum Theil in Musivgold ähnlichen Blättchen, während ein anderer Theil in Bromdampf und zurückbleibendes Bromür zerfällt. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Löwig.

Wässriges Eisenbromid. — Das Eisenbromid zerfließt an der Luft. Liebig. Dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in wässrigem Bromwasserstoff, oder durch Versetzen des wässrigen Eisenbromürs mit Brom. Die Lösung, welche viel dunkler gelbbraun ist, als die des Chlorids und stark eisenhaft schmeckt, setzt beim Abdampfen unter Entwicklung von Bromwasserstoff die folgende Verbindung ab. Sie liefert bis zum Syrup concentrirt, keine Krystalle und läßt völlig abgedampft ein braunrothes Gemenge von der folgenden Verbindung und Eisenbromid, welches letztere sich durch Erhitzen sublimiren läßt. Löwig. Die Lösung löst bei 50° oder im Sonnenlichte Gold. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 318).

C. *Eisenoxybromid.* — a. Fällt beim Abdampfen des wässrigen Eisenbromids oder beim Versetzen desselben mit einer ungenügenden Kalimenge oder beim Aussetzen des wässrigen Eisenbromürs an die Luft nieder. Entwickelt in der Hitze das Eisenbromid, während Eisenoxyd bleibt. Löwig. — b. Die Lösung von Eisenbromid löst das gallertartige Eisenoxydhydrat zu einer tiefrothen Flüssigkeit, welche nach dreimonatlicher Digestion (im Winter) $Fe^2Br^6,14Fe^2O^3$ hält (Gef. 21,33 Proc. Fe^2Br^6, 78,67 Fe^2O^3; Rechn. 20,9; 79,1). Béchamp (*Ann. Chim. Phys.* [3] 57, 313; *J. B.* 1859, 123). Auch nach Ordway (*Sill. Am. J.* [2] 26, 197) nehmen 2 At. HBr wenigstens $5Fe^2O^3$ auf. — In Oxybromiden, welche auf 1 At. Fe^2Br^6 weniger als $10Fe^2O^3$ halten, erzeugt salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag selbst bei großer Verdünnung; hält die Lösung 10 oder mehr At. Fe^2O^3 auf 1 Fe^2Br^6, so bringt salpeters. Silberoxyd nur in concentrirten Lösungen einen Niederschlag hervor. Béchamp.

Wässriges Brom verwandelt Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat und sich lösendes Bromeisen; von Eisenoxyd löst es keine Spur. Balard.

Bromsaures Eisenoxydul scheint nicht zu existiren. Eisenvitriol giebt mit broms. Kali einen braunrothen, in mehr Wasser mit braunrother Farbe löslichen Niederschlag. Löwig. Dieser ist basisch-schwefels. Eisenoxyd und die Flüssigkeit hält freies Brom. Rammelsberg. Broms. Kali giebt mit Eisenchlorür ohne Fällung ein dunkleres, beim Erhitzen dunkelbraun werdendes Gemisch. Simon. Nach Berzelius erhält man durch Lösen von kohlens. Eisenoxydul in Bromsäure und Verdampfen im Vacuum regelmäßige Oktaeder.

D. *Bromsaures Eisenoxyd.* — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat liefert mit wässriger Bromsäure eine rothgelbe Lösung, welche, unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, sich mehr grünlich färbt und ohne Krystalle zu liefern einen Syrup, dann beim Verdunsten im Wasserbade eine braune Masse läßt, aus welcher Wasser den geringeren Theil mit gelblicher Farbe löst, während das meiste als *Salz D* ungelöst bleibt.

Dieses entwickelt beim Glühen Wasser, Sauerstoff und Bromdampf und läßt schwarzes Eisenoxyd; es löst sich in Salpetersäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 68).

			RAMMELSBERG.
5 Fe^2O^3	800	50,63	50,89
Br^2O^5	240	15,19	
30 H^2O	540	34,18	33,73
$5Fe^2O^3,Br^2O^5,30H^2O$	1580	100,00	

Eisen und Chlor.

A. *Eisenchlorür.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Die Lösung des Eisens in Salzsäure wird bei abgehaltener Luft eingekocht und bis zur Entwässerung erhitzt. In einer am einen Ende verschlossenen, am andern in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre, oder in einem Strom von Wasserstoff. — GEUTHER u. FORSBERG (*Ann. Pharm.* 120, 273) versetzen die zur Trockne eingekochte Masse mit 1 Vol. Salmiak und erhitzen in Kochflaschen von 150 Cc., bis aller Salmiak verdampft ist. — 2. Man leitet Chlorgas durch einen glühenden, mit Drehspänen gefüllten Flintenlauf, der sogleich bei seinem Austritt aus dem Ofen mit einem Vorstoße in Verbindung steht, in welchen das Chlorür sublimirt. — 3. Man leitet Salzsäuregas über glühende Eisenfeile. — 4. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Salmiak bleibt Eisenchlorür im Rückstande. — 5. Man erhitzt sublimirtes Eisenchlorid im trocknen Wasserstoffstrome. WÖHLER (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 255; *J. B.* 1866, 240). — 6. Die von A, b, α abgegossene Lösung setzt bei weiterer Krystallisation alles Eisen als wasserfreies farbloses Chlorür ab. JONAS. — Nach (1) weiß, CHEVREUL, ohne Metallglanz, undurchsichtig, von blättrigem Gefüge; schmilzt in der Rothglühhitze, verdampft noch nicht bei dem Schmelzpuncte des Glases. J. DAVY (*Schw.* 10, 326). Nach (2) kleine, weiße Schuppen. THÉNARD. Nach (3) weiße talkartige Schuppen. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 582). Nach (4) erhielt PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 399) eine aus zarten, weißen, seidenglänzenden Blättchen bestehende Masse, in Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich erst an der Luft grünte und die durch Ammoniak schwarz gefällt wurde. Das nach (4) dargestellte ist grobblättrig, gelblich und hält eine Spur Chlorid. ROGSTADIUS (*J. pr. Chem.* 86, 309). Das auf trocknem Wege [wahrscheinlich nach (3)] dargestellte bildet sechsseitige, optisch einaxige Tafeln. SÉNARMONT. RAMMELSBERG (*Die neuesten Forsch. in der krystall. Chemie*, Leipzig 1857, 20; *J. B.* 1857, 224). — Spec. Gew. 2,528. FILHOL. — Zerfließlich, leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Wird beim Glühen in Sauerstoff oder mit chlors. Kali in Eisenoxyd und Chlorgas zersetzt. GAY-LUSSAC. Verwandelt sich bei mäßigem Luftzutritt erhitzt, durch Abgabe von $^1/_3$ seines Eisens an den Sauerstoff, in sublimirendes Eisenchlorid und in zurückbleibendes Eisenoxyd. $6FeCl^2 + 3O = 2Fe^2Cl^6 + Fe^2O^3$. — Entwickelt in der Rothglühhitze mit Wasserdampf in Berührung Salzsäure und Wasserstoff und wird zu Eisenoxyd-Oxydul. $3FeCl^2 + 4H^2O = Fe^3O^4 + 6HCl + H^2$. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 22, 224). — Bildet mit Phosphorwasserstoffgas schon in der Kälte Salzsäure und Phosphoreisen. H. ROSE (III, 323). Wird schon durch kaltes Vitriolöl unter heftigem Aufbrausen in Salzsäure und Eisenvitriol zersetzt. A. VOGEL. Liefert beim Glühen mit Schwefel kein Schwefeleisen. A. VOGEL.

			J. DAVY.
Fe	56	44,09	46,57
2 Cl	71	55,91	53,43
$FeCl^2$	127	100,00	100,00.

b. *Gewässertes.* — *α.* $FeCl^2,2H^2O$. — Die Lösung von Eisenchloridhydrat in Aether wird im Lichte bald grasgrün und scheidet feine grüne Krystalle von Eisenchlorür mit 23 Proc. Wasser (Rechn. 22,09) ab. JONAS (*Arch. Pharm.* 37, 36). — *β.* $FeCl^2,4H^2O$. — Durch Abdampfen und Erkälten der gesättigten Lösung des Eisens in Salzsäure bei abgehaltener Luft. — Hellblaue, durchsichtige, monoklinische Krystalle. P und —P herrschen vor; außerdem erscheint regelmäßig das Orthopinakoid, seltener die basische Fläche. Häufig Zwillingsbildung in mehrfacher Wiederholung, so daß die mittleren Individuen als dünne Tafeln erscheinen. Die Krystalle sind mit dem Orthopinakoide verwachsen und an den Enden der Hauptaxe treffen P und —P zusammen. Häufig sind sie in der Richtung der Combinationskante zwischen P und ∞P∞ sehr in die Länge gezogen und erhalten dadurch einen prismatischen Habitus. An der Grundform betragen die klinodiagonalen Polkanten: *84°10′ und *104°0′; die orthodiagonale Polkante = 128°52′, die basische Kante = 106°39′; ∞P∞ : 0P = 110°36′; —P : ∞P∞ = 126°35; —P : 0P = 133°48′; P : ∞P∞ = *104°33′; P : 0P = 119°33′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 25′ ab. v. BONSDORFF (*Pogg.* 31, 89). REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 215). SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 467; *J. B.* 1850, 327). SCACCHI (*Pogg.* 109, 365) hält die Krystalle für eigenthümliche Hemiedrien des rhombischen Systems. — Spec. Gew. 1,926, FILHOL; 1,937. SCHABUS. — Die Krystalle färben sich an gewöhnlicher Luft bald grasgrün; in durch Vitriolöl getrockneter Luft verwittern sie schnell zu einem weißen Pulver. BONSDORFF. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. REIMANN. Zerfließen rasch an der Luft und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. — 1 Th. Salz löst sich in 0,68 kaltem Wasser. REIMANN.

Löst man Eisen in starker Salzsäure, so bilden sich zu einer gewissen Zeit Krystalle, welche sich in Wasser unter Knistern und Entwicklung eines brennbaren Gases lösen. HESS (*J. pr. Chem.* 25, 126).

Die verdünnte oder concentrirte wässrige Lösung von 2 At. Eisenchlorür verschluckt gleich der des Eisenvitriols unter dunkelgrünbrauner Färbung beinahe 1 At. Stickoxyd (26,6 statt 30) und das Gemisch zeigt ähnliche Verhältnisse wie das mit Eisenvitriol erhaltene. PELIGOT. — Auch das trockne Eisenchlorür absorbirt etwas Stickoxyd unter dunklerer Färbung. 100 Th. trocknes Eisenchlorür nehmen 2 bis 3,66 Th. völlig getrocknetes Stickoxyd auf. GRAHAM. — Viel mehr absorbirt die Lösung des trocknen Chlorürs in absolutem Weingeist, welche sich beinahe schwarz färbt. Die mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 1 Th. Chlorür in 5 Th. Weingeist entwickelt beim Erhitzen Stickoxyd, kommt bei 100° ins Kochen, noch den Rest des Stickoxyds im unveränderten Zustande entwickelnd, dessen Volum das 23-fache von dem des Weingeistes beträgt, und läßt nach mehrstündigem Kochen die Flüssigkeit von der Farbe, welche sie vor der Sättigung mit Stickoxyd besaß. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 4, 265 u. 331; *Schw.* 55, 200).

			REIMANN.	BONSDORFF.
Fe	56	28,14	33,33	63,95
2 Cl	71	35,68		
4 H^2O	72	36,18		36,05
$FeCl^2,4H^2O$	199	100,00		100,00

Auch GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 31) bestätigt diese Zusammensetzung.

B. *Eisenchlorürchlorid.* — Schwarzes Eisenoxydoxydulhydrat löst sich sehr schnell und unter Wärmeentwicklung in conc. Salzsäure; bei An-

wendung einer Kältemischung wird eine citrongelbe Lösung erhalten, welche sich an der Luft nicht oxydirt und neben Schwefelsäure und Kalk verdunstet gelbe undurchsichtige, zerfließliche Krystallwarzen liefert, welche bei etwa 45° schmelzen. Sie verlieren bei 50° Wasser, bei 90° gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure, wobei Sauerstoff aufgenommen wird. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen und giebt dann, neben Schwefelsäure und Kalk verdunstet, zuerst Krystalle von Chlorür, dann von Chlorid. LEFORT (*J. Pharm.* 4] 10, 85; *J. B.* 1869, 267).

		Zwischen Papier gepreßt.	LEFORT. Mittel.
3 Fe	168	21,66	22,02
8 Cl	284	36,57	36,57
18 H^2O	324	41,77	
$FeCl^2,Fe^2Cl^6,18H^2O$	776	100,00	

C. *Eisenchlorid.* — a. *Wasserfreies.* *Eisensublimat*, früher *Anderthalb-Chloreisen.*— 1. Eisendrath oder eine Stahlfeder, am einen Ende mit brennendem Zunder versehen oder glühend gemacht, verbrennt im Chlorgase mit rothem Glühen zu dieser Verbindung, die dann sublimirt. Man kann daher Chlor über gelinde erhitztes Eisen leiten. — 2. Eisenchlorür in Chlorgas erhitzt, wird zu Eisenchlorid. — 3. Beim Erhitzen von Eisenchlorür in einem lufthaltenden Gefäße sublimirt Eisenchlorid, während Eisenoxyd bleibt. — 4. Beim Abdampfen des wässrigen Eisenchlorids bleibt die trockne Verbindung, mit etwas Eisenoxychlorid gemengt; der trockne Rückstand, in einem lose verschlossenen Kolben gelinde geglüht, liefert in Blättchen sublimirtes Eisenchlorid. — 5. Man glüht ein Gemenge von 2 Th. calcinirtem Eisenvitriol und 1 Th. Chlorcalcium in einem Kolben bis zur Sublimation des Eisenchlorids. BAUR (*Repert.* 25, 432). — 6. Bei raschem Ueberleiten von Chlorwasserstoff über lebhaft glühendes amorphes Eisenoxyd. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 52, 920). — Metallglänzende, eisenschwarze, mit Regenbogenfarben spielende Tafeln, die sich schon etwas über 100° verflüchtigen und sublimiren. Bei langsamer Condensation des Dampfes große, hexagonale, im durchfallenden Lichte granatrothe, im reflectirten canthariden-grüne Tafeln. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 45, 821; *J. B.* 1857, 224). — Dampfdichte bei 440° 11,39. DEVILLE u. TROOST. — Zerfließlich. Löslich in Weingeist und Aether; doch wird es, besonders durch den Aether, im Lichte oder in der Wärme in Chlorür verwandelt. Die Lösung des Eisenchlorids in wenig 96-procentigem Weingeist bleibt bei —7,5° flüssig, erstarrt aber beim Umrühren mit dem Glasstabe augenblicklich zu einer festen gelben Krystallmasse, wobei die Temperatur auf +19° steigt. WINCKLER. Aus der ätherischen Lösung verflüchtigen sich schon unter 30° Spuren Eisenchlorid. A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* 18, 157; *J. B.* 1869, 268).

Giebt beim Erhitzen in Berührung mit Sauerstoff Eisenoxyd und Chlor, mit Wasserdampf Eisenoxyd und Salzsäure. GAY-LUSSAC. Giebt in trocknem Wasserstoff erhitzt zuerst krystallisches Chlorür, WÖHLER, dann Eisen. Verhält sich gegen Vitriolöl und gegen Schwefel wie Eisenchlorür. A. VOGEL.

			J. DAVY.		Maß.	Dichte.
2 Fe	112	34,46	35,1	Fe-Dampf	2	7,7394
6 Cl	213	65,54	64,9	Cl-Gas	6	14,7008
Fe^2Cl^6	325	100,00	100,0	Fe^2Cl^6-Dampf	2	22,4402
					1	11,22

b. *Gewässertes.* — Das Eisenchlorid löst sich in Wasser unter starker Erhitzung und zerfließt an der Luft. Die so erhaltene Flüssigkeit ist das *Eisenöl*, *Oleum Martis.* — Dieselbe Lösung erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man löst Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in überschüssiger (vergl. D) kochender Salzsäure. Hierzu dient auch feingepulverter reiner Blutstein. Mohr. Das Filtrat ist durch Abdampfen von etwa überschüssiger Säure zu befreien. — 2. Man löst in einer bestimmten Menge von Salzsäure Eisen bis zur Sättigung, fügt zu der filtrirten Lösung halb so viel Salzsäure, wie sie enthält, erhitzt sie in einem geräumigen Gefäße bis zum Kochen und fügt so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis die durch verschlucktes Salpetergas entstandene dunkelbraune Färbung einer gelbbraunen Platz gemacht hat und weiterer Zusatz von Salpetersäure keine Salpetergasentwicklung mehr bewirkt. Das Gemisch steigt, besonders gegen das Ende der Oxydation, wobei sich alles absorbirt gewesene Stickoxyd entwickelt, leicht über. Auch kann man Eisen sogleich in Salpetersalzsäure lösen, wobei jedoch das Verhältniß der Säuren nicht genau zu treffen ist. — 3. Man leitet durch mit Eisen gesättigte wässrige Salzsäure gewaschenes Chlorgas, so lange dieses verschluckt wird. — Vergl. Gobley (*J. Pharm.* [3] 5, 301; 25, 259), Wittstein (*Repert.* [2] 36, 30), Sandrock (*Arch. Pharm.* [2] 74, 158), Burin de Buisson (*Compt. rend.* 38, 89), Erlenmeyer (*N. Jahrb. Pharm.* 5, 3), Geiseler (*Arch. Pharm.* [2] 88, 159), Attfield (*Pharm. J. Trans.* [2] 6, 396). — Die dunkelbraune, sehr herb schmeckende, die Haut gelb färbende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen und Erkälten Krystalle von zweierlei Wassergehalt:

α. $Fe^2Cl^6,6H^2O$. — 1. Man dampft die Flüssigkeit bis zum Syrup ab, versetzt sie mit wenig conc. Salzsäure, um das niedergefallene Eisenoxychlorid wieder zu lösen, und überläßt sie in der Kälte sich selbst. Stein *R(epert.* 13, 264). Oder man verdampft unter 100°, bis sich keine Säure mehr entwickelt und ein Tropfen beim Erkalten erstarrt, und läßt 24 Stunden bis einige Tage unter einer Glasglocke stehen. Gobley. Wittstein. — 2. Man schmelzt die Krystalle *β* und dampft so weit ab, daß die Flüssigkeit beim Abkühlen ganz fest wird, ersetzt die verlorene Salzsäure und läßt erkalten. Fritzsche. — 3. Die Krystalle *β*, unter eine lufthaltende Glocke neben Vitriolöl gestellt, zerfließen bald zu einer dicken Flüssigkeit, in welcher sich dann große Krystalle bilden, bis Alles in diese übergegangen ist. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 18, 479). — Morgenrothe (rhombische, Wittstein) Tafeln, Stein; große dunkelrothgelbe Krystalle, leicht [bei 31°, Ordway (*Sill. Am. J.* [2] 40, 329)] schmelzbar, bei 42° wieder erstarrend; sie ziehen das Wasser der Luft begierig und unter Wärmeentwicklung an. Fritzsche.

			Wittstein.	Fritzsche.	Gobley.
2 Fe	112	25,87	25,25	27,42	26,86
6 Cl	213	49,19	50,21	50,72	52,58
6 H^2O	108	24,94	24,54	21,86	20,56
$Fe^2Cl^6,6H^2O$	433	100,00	100,00	100,00	100,00

Auch nach Ordway hält das Salz 6 At. H^2O; nach Fritzsche und nach Gobley nur 5 At.

Beim Zusammenschütteln der Krystalle *α* und *β* entsteht unter geringer Temperaturerniedrigung eine Flüssigkeit, wie man sie durch unvollkommenes Abdampfen der Krystalle *β* erhält, welche sich mit Wasser stark erhitzt. Fritzsche. 1 Atom Eisenchlorid, in 9 At. Wasser gelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche mit dem durch Zerfließen an der Luft erhaltenen *Oleum Martis* der älteren Chemiker übereinkommt, von 1,545 spec. Gew., nicht krystallisirend. Kinast. Hiernach sind zwei Auflösungen

des Eisenchlorids in Wasser zu unterscheiden; eine, welche mehr als 6 und weniger als 12 At. Wasser hält, und eine mit mehr als 12 At. Wasser.

β. $Fe^2Cl^6,12H^2O$. — 1. Eisenchlorid zerfließt an der Luft schnell, krystallisirt dann zu diesem Salz, und zerfließt dann viel langsamer. KINAST (*Kastn. Arch.* 20, 281). — 2. Auch schießt dieses Salz langsam aus der nicht zu weit abgedampften wässrigen Lösung an, indem von einzelnen Puncten aus feine Strahlen nach allen Richtungen auslaufen, blaß pomeranzengelbe, undurchsichtige, halbkugelförmige Warzen bildend, in welche endlich sämmtliche Flüssigkeit übergeht. Hat man zu weit abgedampft, so krystallisirt der Syrup erst bei längerem Aussetzen an die Kellerluft, welcher er Wasser entzieht. MOHR (*Ann. Pharm.* 29, 173). — Eine solche Krystallmasse, 1/2 Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, zeigte sich in braunrothe durchsichtige rhombische Tafeln [des Salzes *α*?] verwandelt, von wenig Flüssigkeit umgeben. WINCKLER (*Repert.* 67, 150). — 3. 100 Th. sublimirtes Eisenchlorid lösen sich in 63,25 Th. Wasser zu einer völlig klaren syrupdicken Flüssigkeit von 1,670 spec. Gew. bei 25°, die nach 10 Minuten vollständig krystallisch erstarrt. SCHULT (*Forh. skandinav. Naturf.*, *10. Möde 1868*, 452). — Schmilzt bei 35°,5. ORDWAY.

			FRITZSCHE.	MOHR.	SCHULT.
2 Fe	112	20,70	21,57	20,59	60,06
6 Cl	213	39,37	39,07	39,23	
12 H^2O	216	39,93	39,36	40,18	
$Fe^2Cl^6,12H^2O$	541	100,00	100.00	100,00	

Wässriges Eisenchlorid. — Die Salze a und b, *α* zerfließen schnell, b, *β* zerfließt langsam an der Luft.

Specifisches Gewicht der Eisenchloridlösung nach SCHULT.

Proc. Fe^2Cl^6.	bei 4°,8.	bei 9°,7.	bei 14°,6.	bei 19°,7.
49,61	1,5609	1,5575	1,5540	1,5497
41,00	1,4413	1,4387	1,4361	1,4335
36,95	—	1,3847	1,3824	1,3800
33,25	1,3381	1,3359	1,3339	1,3317
24,60	1,2351	1,2334	1,2318	1,2298
22,54	1,2140	1,2129	1,2107	1,2090
16,79	1,1534	1,1521	1,1507	1,1491
10,45	1,0939	1,0930	1,0918	1,0901
4,65	—	—	1,0382	—
2,70	—	—	1,0221	—

Die wässrige Lösung verliert bei jedesmaligem Abdampfen etwas Salzsäure unter Absatz von Eisenoxychlorid und läßt bei völligem Austrocknen, wobei noch mehr Salzsäure nebst etwas Eisenchlorid entweicht, ein Gemenge von Eisenchlorid mit Eisenoxychlorid. Die mit Salzsäure versetzte Lösung verliert weder beim Abdampfen im Wasserbade, noch bei wallendem Kochen Eisenchlorid, auch verflüchtigt sich kein Eisen, wenn die saure, mit Chloralkalimetallen versetzte Lösung zur Trockne verdampft und längere Zeit im Wasserbade erhitzt wird. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 6, 92). Nach A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* 18, 157; *J. B.* 1869, 268) verdampfen schon unter 100° Spuren Eisenchlorid. — Die reine, neutrale Lösung (von 30° B.) verliert beim Kochen nach und nach Chlor in dem Maße, wie sie concentrirter wird. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* 1862, 65; *J. B.* 1862, 196). — Bei starkem Erhitzen der salzs. Lösung in zugeschmolzenen Röhren

scheidet sich wasserfreies Oxyd ab. SÉNARMONT (*Compt. rend.* 32, 762). — Nach 48-stündigem Einleiten von Wasserstoff bei Ausschluß des Lichts zeigt die Lösung einen geringen Gehalt an Chlorür. BRUNNER (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 125). — Das wässrige Eisenchlorid wird durch viele Metalle zu Chlorür reducirt, so durch Eisen, Zink, pulverförmiges Silber, WETZLAR, BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 12, 164), Kupfer, FUCHS, Zinn, Kadmium, Blei, Antimon, Arsen, Wismuth, Kobalt, Nickel und selbst durch Gold, nicht durch Platin, NAPIER (*Phil. Mag.* 1844, 365); durch Platin, BÉCHAMP u. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 52, 757; *J. B.* 1861, 865); langsam durch Gold, Palladium und Platin. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 54, 1077; *J. B.* 1862, 80). Vergl. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* 1862, 65). — Durch Erwärmen werden alle wässrigen Eisenchloridlösungen, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedrigerer Temp. zersetzt. Vergl. D, b. Lösungen, welche mehr als 4 Proc. Eisenchlorid enthalten, können ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden; bei höherer Temperatur (in verschlossenen Glasröhren) erleiden sie ebenfalls eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung. Diese zeigt vier verschiedene Perioden. Zuerst wird die Lösung dunkler unter Bildung von GRAHAM's löslichem Eisenoxydhydrat. In diesem Zustande wird sie durch Chlornatrium und andere Alkalisalze gefällt. Waren die concentrirteren Lösungen (von 32 bis 4 Proc.) nicht über 100° erhitzt, so erfolgt bei der Abkühlung wieder Vereinigung von Eisenoxyd und Salzsäure; bei weniger concentrirten Lösungen (4 bis 1 Proc.) braucht diese Vereinigung einige Zeit. Bei Lösungen von weniger als 1 Proc. Salzgehalt bleiben Oxydhydrat und Säure dauernd geschieden. Bei längerem oder stärkerem Erhitzen bilden die über 1 Proc. Chlorid haltenden Lösungen ein gelbes, in Wasser unlösliches Oxychlorid, das bei fortgesetztem Erhitzen in compactes schwarzes wasserfreies Oxyd übergeht. Die schwachen (1 Proc. und weniger haltenden) Lösungen bilden bei längerem Erhitzen das schwerlösliche Oxydhydrat von PÉAN DE ST. GILLES, welches in der Salzsäure sich zu einer bei auffallendem Lichte trüben Flüssigkeit löst. KRECKE (*J. pr. Chem.* [2] 3, 286). DEBRAY (*Compt. rend.* 68, 913; *J. B.* 1869, 264).

Dissociationstabelle für wässriges Eisenoxyd nach KRECKE.

Gehalt an Fe^2Cl^6.	Bildung von GRAHAM's Hydrat.		Bildung von PÉAN DE ST. GILLES' Hydrat.	Bildung von Oxychlorid.	Bildung von Fe^2O^3.
32 Proc.	Bei 100-130°	Geht beim		Ueber 100°	Bei 140°
16 „	„ 100-120°	Abkühlen		„ 100°	„ 120°
8 „	„ 100-110°	wieder in		„ 100°	„ 110°
4 „	„ 90-100°	Eisenchlo-		Bei 90°	?
2 „	„ 87°	rid über.		„ 87°	?
1 „	„ 83°		Bei 100—130° [2])		
0,5 „	„ 75°	Bleibt beim	„ 100—130°		
0,25 „	„ 64°	Abkühlen dis-	„ 100—130°		
0,125 „	„ 54° [1])	sociirt.	„ 100—130°		
0,0625 „	„ 36° [1])		„ 100—130°		

[1]) Auch bei längerem Stehen bei 20°. — [2]) Gemischt mit Eisenoxydhydrat.

Nach KRECKE erhöht vermehrte Concentration die Zersetzungstemperatur, gesteigerte Temperatur oder längeres Einwirken einer constanten Temperatur die Menge des gebildeten löslichen Oxydhydrats.

D. *Eisenoxychlorid.* — a. *Lösliches.* — 1. Fügt man zu wässrigem Eisenchlorid frisch gefälltes Oxydhydrat, so lange es sich löst, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 406; *Br. Arch.*

39, 39). Die Lösung erfolgt anfangs rasch, um so schneller, je frischer gefällt das Eisenoxydhydrat ist, später langsamer. BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [3] 57, 296; *J. B.* 1959, 122). — Digerirt man, bis die saure Reaction und der tintenhafte Geschmack der Chloridlösung verschwunden sind, so enthält die Lösung $Fe^2Cl^6,2Fe^2O^3$. PETTENKOFER (*Repert.* [2] 41, 289). Durch mehrtägiges Digeriren im Winter erhält man $Fe^2Cl^6,5Fe^2O^3$ und nach weiterem Zusatz von Eisenoxydhydrat noch basischere Verbindungen. Wenn die Lösung $Fe^2Cl^6,12Fe^2O^3$ hält, so gelatinirt sie, löst sich jedoch noch vollständig in Wasser. Die höchste lösliche Verbindung hält $Fe^2Cl^6,20Fe^2O^3$. BÉCHAMP. Durch mehrwöchentliches Digeriren erhält man eine (nicht filtrirbare, BÉCHAMP) Lösung, die $Fe^2Cl^6,23Fe^2O^3$ hält, sehr intensiv gefärbt ist und nur in dünnen Schichten klar erscheint, Kochen und Verdünnung verträgt, aber mit sehr vielen Salzlösungen Oxydhydrat abscheidet. ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 26, 197; *J. B.* 1858, 112). Die auf 1 At. Fe^2Cl^6 10 oder weniger Atome Fe^2O^3 haltenden Lösungen lassen sich (bei 40°, BÉCHAMP) eintrocknen, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. ORDWAY. BÉCHAMP. Die Lösung von $Fe^2Cl^6,9Fe^2O^3$ hinterläßt, bei etwa 50° auf Tellern verdunstet, schwarze Schuppen, die sich bei 160° nicht verändern, bei 170° unlöslich werden, bei 220° sich zersetzen. JEANNEL (*Compt. rend.* 66, 799; *J. B.* 1868, 261). Fügt man zu der Flüssigkeit mehr Oxydhydrat, als sie zu lösen vermag, so geht die lösliche Verbindung mit demselben in die unlösliche über. PHILLIPS. BÉCHAMP. — 2. Man versetzt Eisenchloridlösung nach und nach mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge oder mit den gallertartigen Hydraten von Magnesia, Zink- oder Kupferoxyd. Die löslichen Hydrate fällen zuerst Eisenoxydhydrat, welches sich dann allmählich löst; die unlöslichen lösen sich schnell, indem sich dieselbe rothe Lösung bildet. Die Grenze wird durch die Verbindung $Fe^2Cl^6,5Fe^2O^3$ erreicht, indem das gleichzeitig gebildete Chlormetall die weitere Lösung verhindert. Setzt man zu dem nach $15ZnO + 6Fe^2Cl^6 = 15ZnCl^2 + Fe^2Cl^6,5Fe^2O^3$ gebildeten Gemisch eine concentrirte Chlorzinklösung, so entsteht ein Niederschlag, und die farblose abfiltrirte Flüssigkeit ist eisenfrei. BÉCHAMP. — Die nach (1) erhaltene Lösung trübt sich nicht beim Kochen oder Verdünnen. PHILLIPS. Die stark verdünnte Lösung von $Fe^2Cl^6,10Fe^2O^3$ bleibt auch nach mehrstündigem Kochen klar. Auch die gegen 20 At. Fe^2O^3 auf 1 At. Fe^2Cl^6 haltenden Lösungen lassen sich ohne Zersetzung kochen. BÉCHAMP. Mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, läßt (1) das meiste Oxyd als basische Verbindung fallen. PHILLIPS. So auch durch Salzsäure und Schwefelsäure. Die durch Salz- oder Salpetersäure gebildeten Niederschläge lösen sich wieder auf Zusatz von Wasser, die durch Schwefelsäure erzeugten nicht. BÉCHAMP. Die Lösung von $Fe^2Cl^6,9Fe^2O^3$ wird durch Citron- oder Weinsäure gefällt. JEANNEL. Die Lösungen, welche mehr als 5 At. Fe^2O^3 auf 1 At. Fe^2Cl^6 halten, werden vollständig gefällt durch schwefels. Kali, Natron oder Magnesia, salpeters. Kali, Natron oder Zinkoxyd, Chlorkalium-, Natrium-, -Ammonium, -Calcium, -Magnesium oder -Zink; ferner durch Brom- oder Rhodankalium. Die filtrirte Flüssigkeit hält keine Spur Eisen. Der durch Chlor- oder Bromalkalimetalle in den Lösungen von $Fe^2Cl^6,10Fe^2O^3$ und $Fe^2Cl^6,12Fe^2O^3$ erzeugte Niederschlag ist Eisenoxydhydrat; die durch concentrirte Lösungen von Chlorbarium, Eisenchlorür, Eisen-, Chrom-, Aluminium- oder Quecksilberchlorid erzeugten Niederschläge scheinen das unveränderte Oxychlorid zu halten. Diese Niederschläge lösen sich auf Zusatz von Wasser. Der durch schwefels. Kali gebildete Niederschlag besteht aus einem sehr basi-

schen schwefels. Salz, der durch salpeters. Kali aus einem ähnlichen salpetersauren. Salpeters. Baryt ist ohne fällende Wirkung, außer auf Lösungen, die auf 1 At. Fe^2Cl^6 18 bis 20 At. Fe^2O^3 halten. Salpeters. oder essigs. Bleioxyd fällt die Verbindung $Fe^2Cl^6,12Fe^2O^3$ nicht; ein Gemisch der beiden Salze fällt sie so vollständig, daß das Filtrat farblos erscheint. Der durch Schwefelcyankalium erzeugte Niederschlag ist ein basisches Sulfocyanat. — Mit Wasser zusammengerieben, geben die trocknen Oxychloride Salzsäure ab. — Beim Erhitzen verlieren sie zuerst Wasser, dann sublimirt Eisenchlorid und es bleibt ein Rückstand von fast reinem Oxyd. Die Lösungen, selbst die am meisten basischen, reagiren sauer, zersetzen kohlens. Alkalien unter Aufbrausen, schmecken schwach sauer und adstringirend, nicht tintenhaft; auch die, welche auf 1 At. Fe^2Cl^6 12 At. Fe^2O^3 halten, lassen sich ohne Trübung mit Weingeist und dann mit Aether mischen; diejenigen, welche gegen 20 At. Fe^2O^3 auf 1 At. Fe^2Cl^6 halten, werden zwar nicht durch Weingeist getrübt, aber auf Zusatz von wenig Aether entsteht ein reichlicher Niederschlag. Béchamp. — Die Lösungen geben mit Ferrocyankalium einen dunkelblaugrünen Niederschlag. Phillips. Die nicht zu verdünnte Lösung wird mit Ferrocyankalium grün und giebt einen grünlichen Niederschlag. Selbst die concentrirte Lösung färbt sich mit Galläpfeltinctur nur braun ohne namhaften Niederschlag; in verdünnten Lösungen ist die Färbung kaum merklich. Schwefelammonium bringt zuweilen selbst in concentrirten Lösungen keinen Niederschlag hervor. In verdünnten Lösungen, die auf 1 At. Fe^2Cl^6 6 bis 12 At. Fe^2O^3 halten, erzeugt salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag; in concentrirten bildet sich ein rother Niederschlag wie durch andere salpeters. Salze, aber auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit wieder klar. Auch salpeters. Quecksilberoxydul ist auf verdünnte Lösungen, die mehr als 6 At. Fe^2O^3 auf 1 At. Fe^2Cl^6 halten, ohne fällende Wirkung. Béchamp.

b. *Unlösliches.* — Fällt nieder beim Versetzen des wässrigen Eisenchlorids mit einer unzureichenden Menge Alkali oder beim Abdampfen desselben. — α. Beim Aussetzen einer Eisenchlorürlösung an die Luft. Gelbbraun. Zersetzt sich beim Auswaschen. Hält, zwischen Papier gepreßt und bei 50° getrocknet, $Fe^2Cl^6,6Fe^2O^3,9H^2O$ (gef. 23,76 Proc. Fe^2Cl^6, 64,12 Fe^2O^3, 12,12 H^2O; Rechn. 22,46, 66,34, 11,20). Wittstein (*Repert.* [2] 36, 30). — β. Man behandelt eine fast zur Krystallisation verdampfte Eisenchlorürlösung bei 100° nach und nach mit der ganzen zur Oxydation nöthigen Menge Salpetersäure, aber mit einer zur Bildung von Chlorid unzureichenden Menge Salzsäure. Gelber Niederschlag, in Wasser nicht, in Salzsäure schwierig löslich. Die Farbe und Zusammensetzung ändert sich mit der angewandten Salzsäuremenge und der Concentration der Chlorürlösung. Wasser zieht nach und nach aus dem Niederschlage Salzsäure und läßt eine noch basischere Verbindung. Bei 24-stündiger Berührung mit Ammoniakwasser und selbst beim Kochen mit kaustischem Ammoniak verliert er nicht alle Salzsäure. Béchamp. — γ. Bei längerem Kochen von 1 Th. Eisenchlorid mit 10 Th. Wasser. Gelb. Hält bei 100° getrocknet $2Fe^2Cl^6,25Fe^2O^3,41H^2O$ (gef. 12,08 Proc. Fe^2Cl^6, 74,13 Fe^2O^3; Rechn. 12,06, 74,23). Béchamp. Vergl. C.

Unterchlorigsaures Eisenoxyd scheint nicht zu bestehen. An der Luft getrocknetes Eisenoxydhydrat schmilzt im trocknen Chlorgase schnell zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche Indig entfärbt, und in der Siedhitze alles Chlor entwickelt, Eisenoxyd lassend. Grouvelle. Die Absorption erfolgt langsam; die Lösung wirkt entfärbend, entwickelt beim Erhitzen Chlor und unterchlorige Säure unter Absatz des Oxyds; sie scheint Eisenchlorid nebst freier unterchloriger Säure zu enthalten, die sich beim Erhitzen wieder zu Chlor und Eisenoxyd zersetzen. Wässrige unterchlorige

Säure löst kein Eisenoxyd; beim Vermischen von unterchlorigs. Kalk mit schwefels. Eisenoxyd fällt mit dem schwefels. Kalk das Eisenoxyd nieder, während in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure bleibt. Balard.

E. *Chlorsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd.* — Aus den wässrigen Lösungen von Eisenvitriol und chlors. Baryt erhält man in der Kälte eine farblose neutrale Lösung von chlors. Eisenoxydul, welche sich jedoch, wenn die Temperatur nicht sehr niedrig ist, von selbst entmischt, indem sie sauer wird, ein zimmtfarbenes basisch-chlors. Eisenoxyd fallen läßt und eine tiefrothe Lösung von chlors. Eisenoxyd und Eisenchlorid zurückläßt. Wächter (*J. pr. Chem.* 30, 321).

F. *Ueberchlorsaures Eisenoxydul.* — 1. Durch Fällen des Eisenvitriols mit überchlors. Baryt, Filtriren und Verdunsten erhält man lange farblose Nadeln, die sich lange an der Luft halten, dann nach Art des Eisenvitriols oxydiren. Sie verpuffen kaum auf glühenden Kohlen. In der Lösung bildet sich beim Abdampfen an der Luft etwas Oxydsalz. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305). — 2. Durch Auflösen von Eisen in verdünnter Ueberchlorsäure erhält man kleine, grünlichweiße, sehr zerfließliche Krystalle, die weder im Vacuum neben Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen. Roscoe (*Ann. Pharm.* 121, 355; *J. B.* 1861, 147).

			Roscoe.
Fe	56	15,44	15,56
2 ClO^4	199	54,80	54,86
6 H^2O	108	29,76	
$Fe.O^2.(ClO^3)^2,6H^2O$	363	100,00	

G. *Chlorphosphor-Eisenchlorid.* — 1. Aus Eisenchlorid und Phosphorchlorid. — 2. Eisenoxyd wird durch Phosphorchloriddampf unter Feuererscheinung und gleichzeitiger Bildung von Eisen-Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid zersetzt. R. Weber. — 3. Durch Erhitzen von Eisenfeile mit überschüssigem Phosphorchlorid, wobei außerdem Phosphorchlorür auftritt. Vergl. I, 2, 396. Baudrimont. — Braun, schwerer flüchtig als die Bestandtheile, leicht schmelzbar und in Wasser unter Erwärmung löslich. R. Weber (*Pogg.* 107, 382; *J. B.* 1859, 79). Dunkelbraun, fast schwarz, gesteht nach dem Schmelzen bei etwa 98°, kocht über 280° und zersetzt sich an feuchter Luft oder mit Wasser. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 15 und 42).

			Weber.
2 Fe	112	15,09	
2 P	62	8,36	7,35
16 Cl	568	76,55	75,12
$Fe^2Cl^6,2PCl^5$	742	100,00	

Eisen und Fluor.

A. *Eisenfluorür.* — a. *Wasserfreies.* FeF^2. — Durch gelindes Erhitzen von b, Berzelius, unter Luftabschluß. Scheurer-Kestner. Weiß. Verändert sich beim Glühen an der Luft nicht. Berzelius.

b. *Gewässertes.* — Das Eisen löst sich in erwärmter wässriger Flußsäure unter Wasserstoffentwicklung auf. Die abgedampfte Flüssigkeit liefert weiße, an der Luft blaßgelb werdende, rectanguläre Tafeln, Berzelius, hellgrüne Prismen. Scheurer-Kestner (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 472; *J. B.* 1863, 259). — Verwandelt sich bei gelindem Erhitzen in a; bei raschem Erhitzen (bei Luftzutritt, Scheurer-Kestner) dagegen entwickelt sich neben Wasser

auch Flußsäure, der Rückstand erscheint durch beigemengtes Eisenoxyd geröthet. Die Krystalle lösen sich schwierig in reinem Wasser, leichter in Flußsäure haltendem. Alkalien fällen daraus Eisenoxydulhydrat. — Das Eisenfluorür giebt mit Fluor-Alkalimetallen farblose, schwierig lösliche Verbindungen. BERZELIUS. — Mit Salpetersäure giebt die Eisenfluorürlösung eine farblose Lösung, welche bei hinlänglicher Concentration ein weißes krystallisches Gemisch von gewässertem Eisenfluorid und salpeters. Eisenoxyd abscheidet. SCHEURER-KESTNER.

			SCHEURER-KESTNER.
Fe	56	23,52	23,50
2 F	38	15,98	
8 H^2O	144	60,50	60,85
$FeF^2,8H^2O$	238	100,00	

B. *Eisenfluorid.* — a. *Wasserfreies.* Fe^2F^6. — Man behandelt geglühtes Eisenoxyd mit starker Flußsäure, bis das sich erwärmende Gemisch nach Flußsäure riecht, erhitzt die trockne Masse in einem geräumigem Platintiegel und zwar so, daß nur der Boden desselben weißglüht. Am oberen Theil der nur theilweise geschmolzenen Masse finden sich kleine, durchsichtige, fast farblose Würfel [oder vielleicht Rhomboeder mit nahezu rechten Winkeln, DEVILLE (*Instit.* 1859, 143; *J. B.* 1859, 145)] von Eisenfluorid sublimirt. Leichter schmelzbar als Fluoraluminium. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, 85; *J. B.* 1856, 398).

b. *Gewässertes.* — 1. Man sättigt wässrige Flußsäure mit Eisenoxydhydrat. Die farblose Lösung setzt beim Abdampfen blaß fleischrothe (farblose, SCHEURER-KESTNER) Krystalle von süßem und herbem Geschmack ab. Diese lösen sich wieder vollständig, aber langsam in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. BERZELIUS. — 2. Mit Flußsäure versetztes Eisenfluorür wird durch Salpetersäure zu Fluorid oxydirt und liefert farblose Krystalle, welche sich leichter in heißem als in kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Sie verlieren bei 100^0 14,2 Proc. Wasser ($3H^2O = 13{,}91$). Die Lösung löst kein Eisenoxydhydrat und wird von den Alkalien nur unvollständig zersetzt. SCHEURER-KESTNER. — Eisenfluorid bildet mit anderen Fluormetallen meistens schwerlösliche Verbindungen, welche sich jedoch meist erst beim Erwärmen des wässrigen Gemisches der beiden Fluormetalle absetzen. BERZELIUS.

			SCHEURER-KESTNER.
2 Fe	112	28,96	28,85
6 F	114	29,38	
9 H^2O	162	41,66	41,70
$Fe^2F^6,9H^2O$	388	100,00	

C. *Eisenoxyfluorid.* — Fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung von B mit (nicht zu viel, SCHEURER-KESTNER) überschüssigem Ammoniak nieder. Rostgelbes Pulver. BERZELIUS. Verliert beim Erhitzen Wasser und Fluorwasserstoff und läßt beim Rothglühen reines Oxyd. SCHEURER-KESTNER.

			SCHEURER-KESTNER.	
8 Fe	448	57,58	56,4	55,5
9 O	144	18,51		
6 F	114	14,65		
4 H^2O	72	9,26	9,4	9,2
$3Fe^2O^3,Fe^2F^6,4H^2O$	778	100,00		

Die Zahlenangaben im Original (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 493) sind sämmtlich unrichtig berechnet, und stimmt die dort berechnete Formel $Fe^2.O.(HO)^3F$ nicht mit den analytischen Daten. Die in der Berichtigung im *Chem. Centr.* 1864, 381 ff. aufgestellte Formel $Fe^2O^2(HO)^2F$ ist ganz unwahrscheinlich.

Eisen und Stickstoff.

A. *Stickstoffeisen.* — Freier Stickstoff vereinigt sich schwierig, FREMY (*Compt. rend.* 52, 321), gar nicht, STAHLSCHMIDT, mit erhitztem Eisen. Auch in einem gemischten Strom von Stickstoff und Wasserstoff erhitztes Eisenoxyd bildet gar kein Stickstoffeisen. STAHLSCHMIDT. — 1. Trocknes Ammoniakgas über in einer Röhre glühenden Eisendrath geleitet, wird in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt. A. BERTHOLLET (*Gilb.* 30, 378). Wird hierbei die Temperatur so niedrig gehalten, daß das Ammoniak eben zersetzt wird und der Versuch hinreichend lange fortgesetzt, so nimmt das Eisen 12,5 Proc. Stickstoff auf unter Bildung von Fe^2N. In höherer Temperatur verliert das Stickstoffeisen wieder Stickstoff. Bei immer höherer Temperatur [nach (3)] dargestelltes Stickstoffeisen zeigte einen von 10,2 bis 2,7 Proc. abnehmenden Stickstoffgehalt. Aus Stickstoffeisen dargestelltes reines Eisen, bei möglichst niedriger Temperatur in Ammoniak erhitzt, nahm in 2 Stunden 6,88 Proc. Stickstoff, in 14½ Stunden 10,8 Proc. auf. STAHLSCHMIDT (*Pogg.* 125, 37; *J. B.* 1865, 258). Auch nach REGNAULT (*Cours de Chim.*, 3. Edit., Paris 1851, 3, 47) nimmt das Eisen 12 bis 13 Proc. an Gewicht zu. — Aus dem Zerfallen in höherer Temperatur erklären sich die folgenden älteren Angaben: Das Eisen wird beim Ueberleiten in Ammoniakgas unter kaum merklicher Gewichtszunahme sehr spröde. BERTHOLLET. Die Gewichtszunahme beträgt nach 24-stündigem Durchleiten des Ammoniakgases auf 100 Th. Eisen nur 0,2. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 85, 61; *Gilb.* 46, 267). Sie beträgt nach 9-stündigem Durchleiten des Gases auf 100 Th. Eisen nur 0,15; nach zweistündigem Durchleiten des Gases erscheint das Eisen spröde, von feinkörnigem Bruche des Stahls, läßt sich wie Stahl härten und giebt dann am Stein Funken; aber nach 9-stündigem Durchleiten ist es eher weicher als gewöhnliches Eisen, läßt sich nicht mehr härten, und sein spec. Gew. hat sich von 7,788 auf 7,6637 vermindert. SAVART (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326; *Pogg.* 13, 172). — Leitet man trocknes und kohlensäurefreies Ammoniakgas 6 bis 8 Stunden durch glühendes Eisen, so nehmen 100 Th. desselben um 7 bis 11,5 Th. zu. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122). — Eisendrath, in Ammoniak geglüht, wird spröde, krystallisch, weiß, nimmt bis zu 6 Proc. an Gewicht zu; das spec. Gew. sinkt von 7,416 bis 7,145. H. L. BUFF (*Ann. Pharm.* 83, 375; *J. B.* 1852, 398). — Durch Wasserstoff reducirtes Eisen bildet nach fünfstündiger heller Gluth in Ammoniak eine aus 91,16 Proc. Eisen und 9,57 Proc. Stickstoff bestehende Verbindung, annähernd $= Fe^5N^2$. ROGSTADIUS (*Om quäfvejern*, Upsala 1860; *J. pr. Chem.* 86, 307). — Beim Rothglühen kleiner Eisencylinder in Ammoniakgas zeigten diese nachher zwei Schichten. Die äußere leicht zerreibliche hält Fe^5N^2. FREMY (*Compt. rend.* 52, 321; *J. B.* 1861, 284). — Ueber den Stickstoffgehalt des Stahls s. SCHAFHÄUTL (*J. pr. Chem.* 19, 409; 76, 257; *Prechtl's Encyclop.* 15, 364), MARCHAND (*J. pr. Chem.* 49, 351), SAUNDERSON (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 13, 202), JULLIEN (*J. Pharm.* [3] 37, 214), BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 52, 1008, 1249; 53, 5), BOUIS (*das.* 52, 1195), MÈNE (*das.* 52, 1192), FREMY (*das.* 51, 567; 52, 321, 415, 424, 618, 626, 998, 1162, 1248), CARON (*das.* 51, 564, 938; 52, 615, 635, 677, 960, 1063, 1190, 1246; 59, 333, 613, 819, 953), GRUNER (*das.* 52, 681), STUART u. BAKER (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 390), MARGUERITTE (*Compt. rend.* 59, 239, 518, 726, 821, 1043). — 2. Man leitet trocknes Ammoniakgas über sublimirtes Eisenchlorür, REGNAULT, FREMY, bei einer Temperatur, die weit unter dunkler Rothgluth liegt. STAHLSCHMIDT. Das Eisenchlorür muß in einer sehr dünnen Schicht und bei einer so niedrigen Temperatur dem Ammoniakgas dargeboten werden, daß der gebildete Salmiak eben verflüchtigt wird. Zuerst bildet sich Eisenchlorür-Ammoniak, dann fängt die Masse an zu schmelzen, entwickelt Ammoniak und läßt das Eisenchlorür als eine schwach

gelbe poröse Masse, aus der sich bei stärkerem Erhitzen das Stickstoffeisen unter Salmiakbildung und Wasserstoffentwicklung erzeugt. ROGSTADIUS. STAHLSCHMIDT. — Bei mehrstündigem Weißglühen im Ammoniakstrome hielt das Product 97,1 Proc. Eisen und 2,8 Proc. Stickstoff. Das bei der höchsten Temperatur, die Glas aushält, dargestellte hielt nach der Reinigung durch weins. Natron von basischem Eisenchlorid und durch salpeters. Silber von Eisen 85,88 Proc. Eisen und 6,35 Stickstoff. ROGSTADIUS. — 3. Man erhitzt sublimirtes Eisenchlorid in trocknem Ammoniak. Die Erscheinungen sind den unter [2] erwähnten ähnlich, indem das Chlorid zuerst zu Chlorür reducirt wird. ROGSTADIUS. STAHLSCHMIDT. Vergl. H. L. BUFF (*a. a. O.*). — 4. Durch Glühen von Eisenoxyd in trocknem Ammoniak bildet sich ein grauweißes, zusammenhängendes, sprödes, magnetisches Stickstoffeisen, welches 92,31 Proc. Eisen, 7,89 Stickstoff hält, sich sonst wie das nach (2) dargestellte verhaltend. Das Ammoniak wirkt zuerst reducirend, wohl Magneteisen erzeugend, dann findet gleichzeitige Reduction und Stickstoffbindung statt. ROGSTADIUS. Vergl. BUFF (*a. a. O.*). — Das Stickstoffeisen ist ein graues Pulver oder eine silberweiße Masse, STAHLSCHMIDT, es ist weiß, spröde und selbst zerreiblich, von oft nur 5,0 spec. Gew., verhält sich gegen den Magnet wie anderes Eisen. DESPRETZ. — Das Pulver verbrennt in eine Gas- oder Spiritusflamme gestreut unter lebhaftem Funkensprühen. — Zerfällt schon bei ziemlich niedriger Temperatur, für sich oder in Stickstoff erhitzt, in Eisen und Stickstoff, die letzten Reste Stickstoff gehen jedoch erst nach der Rothgluth fort. STAHLSCHMIDT. Wasserstoff über das erhitzte Stickstoffeisen geleitet, entzieht ihm Stickstoff unter Bildung von Ammoniak, DESPRETZ, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher die Verbindung sich aus dem Ammoniak bildet. STAHLSCHMIDT. Auch in Ammoniakgas über der Gebläselampe geglüht, verliert das Stickstoffeisen allen Stickstoff. In Wasserdampf geglüht zersetzt es sich in Eisenoxydoxydul und Ammoniak. STAHLSCHMIDT. — Verändert sich leichter als anderes Eisen in Luft und Wasser. DESPRETZ. Mit Wasser gekocht wird es erst nach langer Zeit und nur unerheblich unter Ammoniakbildung zersetzt. STAHLSCHMIDT. — Löst sich leicht in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd. STAHLSCHMIDT. — Der sich beim Auflösen von Stickstoffeisen in verdünnter Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoff hält gegen 6 Proc. Stickstoff beigemengt; gleichzeitig bildet sich schwefels. Ammoniak. DESPRETZ. Sowohl bei Anwendung von Schwefelsäure, wie von Salzsäure wird aller Stickstoff zu Ammoniak: $Fe^2N + 5HCl = 2FeCl^2 + NH^4.Cl + H$. STAHLSCHMIDT. — Von Jod oder Brom und Wasser wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen mit Brom und Wasser wird Wasserstoff entwickelt und Ammoniak gebildet. Frisch bereitetes Chlorwasser wirkt nicht in der Kälte und in der Hitze wie Bromwasser. — In gewöhnlicher Luft liegend verdichtet es eine nicht unerhebliche Menge Wasser auf seiner Oberfläche. STAHLSCHMIDT.

			DESPRETZ.	REGNAULT.	STAHLSCHMIDT.		
			1.	1.	1.	2.	3.
2 Fe	112	88,89	89,69	88,89	89,2	88,83	88,72
N	14	11,11	10,31	11,11	10,8	11,17	11,28
Fe^2N	126	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

B. *Salpetrigsaures Eisenoxyd?* — Aller eisenhaltige Sand, Eisenrost und eisenhaltige Ackererde halten salpetrige Säure als basisch-salpetrigs. Eisenoxyd. HAARSTICK (*Chem. Centr.* 1868, 927).

C. *Salpetersaures Eisenoxydul.* — 1. Man fällt salpeters. Baryt durch die angemessene Menge von Eisenvitriol und verdunstet das Filtrat

im Vacuum neben Vitriolöl. — 2. Man löst Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure und befreit die Lösung vom Stickoxyd, welches sie grünblau färbt, durch Aussetzen an die Luft. H. DAVY. Man füge zu dem mit Wasser übergossenen Eisen Salpetersäure, frei von salpetriger Säure und Chlor, in kleinen Antheilen unter fleißigem Schütteln, so daß die Erhitzung nicht über 50° steigt; so oft Abkühlung eintritt, wird frische Säure zugefügt. Hierbei entwickelt sich kein Gas, sondern es bildet sich zugleich salpeters. Ammoniak. BERZELIUS. $8Fe + 20(H.O.NO^2) = 8(Fe.O^2.(NO)^2) + 2(NH^4.O.NO^2) + 6H^2O$. 1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Wasser giebt bei der Einwirkung auf Eisen kein Gas; mit 2 Th. Wasser anfangs Stickoxydul mit wenig Stickoxydgas, zuletzt bloß letzteres. PLEISCHL (*Schw.* 38, 461). — Die erhaltene blaßgrüne Lösung muß beinahe bis zum Sieden erhitzt werden, wenn sich Eisenoxyd erzeugen und Stickoxyd entwickeln soll. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 121). — 3. Eisensulfür löst sich in verdünnter, mit Kältemischung umgebener Salpetersäure (von geringerem spec. Gew. als 1,12, ORDWAY) unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu einer grünlichen Flüssigkeit, die durch die geringste Erwärmung in Oxydsalz verwandelt wird. BERZELIUS. — 4. Die Auflösung des Hammerschlags in concentrirter Salpetersäure liefert nach einiger Zeit fast farblose, rechtwinklig vierseitige (monoklinische, ORDWAY), mit zwei Flächen zugeschärfte, an der Luft zerfließende Säulen von scharfem Geschmacke. SCHÖNBEIN hält diese Krystalle für die des salpetersauren Oxyds. Vergl. auch ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 9, 30, Note). Die Lösung des Hammerschlags wird an der Luft oder durch Erhitzen, unter Absatz gelber Flocken, zu salpeters. Eisenoxyd. VAUQUELIN. — Die nach (3) erhaltene möglichst neutrale Lösung, zuerst bei 60°, in concentrirtem Zustande bei niedrigerer Temperatur verdampft, liefert in der Winterkälte Krystalle. Saure Lösungen werden beim Verdampfen leichter zersetzt. Im feuchten Zustande lassen sich die Krystalle in der Kälte unverändert aufbewahren; von der Mutterlauge getrennt, verändern sie sich bald und werden zu rothbraunem basisch salpeters. Eisenoxyd. 100 Th. der Krystalle lösen sich bei 0° in in 50 Th. Wasser, bei 15° in 40,8 (spec. Gew. der Lösung 1,48), bei 25° in 33,3 (spec. Gew. der Lösung 1,50). ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 40, 325; *J. B.* 1865, 264).

	Bei niedriger Temperatur gepreßt.		ORDWAY.
FeO	72	25,0	24,81
N^2O^5	108	37,5	
6 H^2O	108	37,5	
$Fe.O^2.(NO^2)^2,6H^2O$	288	100,0	

D. *Salpetersaures Eisenoxyd.* — Die nicht zu verdünnte Salpetersäure greift das Eisen sehr rasch unter starker Wärmeentwicklung, Entbindung von Stickoxyd und Stickoxydul und unter Erzeugung von salpeters. Ammoniak an und bildet, wenn sie überschüssig ist, eine braune Lösung, wenn sie mangelt, ein gelbbraunes basisches Salz. Säure von 1,034 spec. Gew. giebt nur salpeters. Eisenoxydul und Ammoniak; Säure von 1,073 spec. Gew. salpeters. Eisenoxydul, salpeters. Eisenoxyd und Ammoniak; Säure von 1,115 spec. Gew. und mehr nur Oxydsalz und kein Ammoniak. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 330; *J. B.* 1858, 193). Die Art der Einwirkung wird beeinflußt nicht nur durch Stärke der Säure, sondern auch durch ihr Verhältniß zum Eisen, durch Reinheit und Vertheilung des Eisens und durch die Einwirkungstemperatur. ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 40, 316 mit sehr vielen Zahlenbelegen). Bei Gasentwicklung erzeugt sich Oxydsalz, bei Ammoniakbildung Oxydulsalz. HELDT (*J. pr. Chem.* 90, 268).

Das Eisen wird durch Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. nicht angegriffen (*passives Eisen*). Diese sehr vielfach studirte (vgl. III, 295) Erscheinung ist nach FARADAY,

HELDT und Anderen bedingt durch Bildung einer dünnen Schicht, mit welcher sich das Eisen bekleidet und welche die weitere Berührung zwischen Metall und Säure verhindert. Nach HELDT ist diese Schicht wasserfreies salpeters. Eisenoxyd, welches in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 spec. Gew. unlöslich ist. [Die Einwendung von ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 40, 326), daß das krystallisirte Salz in heißer Salpetersäure löslich ist, scheint nicht stichhaltig, weil HELDT ausdrücklich von wasserfreiem Salze spricht]. Die Nichtauflösung des Eisens in etwas verdünnterer Säure ist nur scheinbar, indem sich zwar kein Gas entwickelt, aber salpeters. Eisenoxydul und Stickoxyd gebildet werden. Platin, mit dem Eisen in Berührung, bewirkt augenblickliche Bildung von salpeters. Oxyd, somit augenblickliches Eintreten der Passivität. Eisenoxydoxydul wirkt in concentrirter Säure ähnlich wie Platin, in verdünnter hemmt es nur die Gasentwicklung. Das metallische Ende eines gebogenen Eisendraths wird in concentrirter Salpetersäure durch das oxydirte Ende + elektrisch. Viele ältere Beobachtungen leugnet HELDT oder interpretirt sie sehr einfach. Vergl. auch die 5. Aufl. dieses Handbuchs I, 325 u. f.

a. *Basisches.* — *α. Lösliches.* — 1. Man versetzt die concentrirte Lösung von Eisen, Eisenoxyd oder Oxydhydrat in erhitzter Salpetersäure mit 5 Maß Wasser, erhitzt das gelbe Gemisch allmählich zum Sieden, wodurch es sich blutroth färbt, welche Farbe es ohne alle Trübung beim Erkalten behält, und fügt Salpetersäure hinzu. Hierdurch fällt ockergelbes basisches Salz, welches sich leicht mit tiefblutrother Farbe in reinem Wasser löst. Seine Lösung gesteht nach dem Abdampfen in der Kälte zu einer schwarzbraunen Gallerte. Salpetersäure fällt aus der wässrigen Lösung wieder einen Theil des Salzes. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 39, 141). Der Niederschlag läßt sich mit salpetersäurehaltigem Wasser und dann mit Weingeist (worin er schwerer löslich, als in Wasser) waschen. Bei 100° getrocknet wird er schwer löslich und hält $8Fe^2O^3,2N^2O^5,3H^2O$ (Gef. 81,92 Proc. Fe^2O^3, 14,47 N^2O^5, 3,61 H^2O; Rechn. 82,58, 13,93, 3,49). HAUSMANN (*Ann. Pharm.* 89, 109; *J. B.* 1853, 371). — 2. Man bringt Krystalle des neutralen Salzes mit der berechneten Menge frisch gefällten Eisenoxydhydrats zusammen, wodurch tiefbraune Flüssigkeiten entstehen, die auf 3 At. N^2O^5 2, 3, 6, 12, 15, 18 und 24 At. Eisenoxyd halten, bei Verdünnung oder beim Erhitzen ohne Verdampfung keine Veränderung erleiden und bei freiwilligem Verdunsten rothbraune Pulver hinterlassen, welche in Wasser vollkommen löslich sind. Die Lösungen, welche 6 At. Fe^2O^3 auf 1 N^2O^5 halten, werden durch Chlornatrium, Chlorammonium, Jodkalium, chlors. Kali, schwefels. Natron, Kalk, Zink- oder Kupferoxyd, salpeters. Kali oder Natron, essigs. Baryt oder Zinkoxyd gleich und vollständig gefällt. Langsamer wirken salpeters. Ammoniak, Magnesia, Baryt oder Bleioxyd. Ferridcyankalium giebt einen dunkelbraunen Niederschlag. Weingeist, essigs. Blei- oder Kupferoxyd, Quecksilbercyanid oder arsenige Säure sind ohne fällende Wirkung. Die 3 At. Fe^2O^3 auf 1 N^2O^5 haltende Lösung wird nicht durch Chlorammonium oder Chlornatrium, noch durch salpeters. Natron, aber vollständig durch schwefels. Alkalien gefällt. — Das Salz mit 12 At. Oxyd auf 3 Säure ist nicht zerfließlich und verliert 30 Proc. beim Glühen (Rechn. für $4Fe^2O^3, N^2O^5, 9H^2O = 29{,}76$). ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 9, 30; *Chem. Centr.* 1850, 281). Die 1 At. Fe^2O^3 auf 2 At. N^2O^5 haltende Lösung wird nicht durch Weingeist gefällt; zwischen 30 und 40° verdampft, läßt sie eine schwarze amorphe Masse, in Wasser und Weingeist nach allen Verhältnissen löslich, in Salpetersäure unlöslich; letztere Säure bildet jedoch langsam neutrales Salz. Aehnlich verhält sich die gleiche At. Fe^2O^3 und N^2O^5 haltende Lösung. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 330; *J. B.* 1858, 192). Vergl. Eisenoxydhydrat (*β*, 6). — 3. Die sehr concentrirte, wenig Säureüberschuß haltende Lösung von salpeters. Eisenoxyd mit viel Wasser verdünnt, dann längere Zeit einer der

Siedhitze nahen Temperatur ausgesetzt, giebt einen ockerfarbigen Niederschlag von denselben Eigenschaften wie der unter (1) beschriebene, aber von der Zusammensetzung $36Fe^2O^3,N^2O^5,48H^2O$. (Gef. 85,44 Proc. Fe^2O^3, 1,61 N^2O^5, 12,95 H^2O; Rechn. 85,56, 1,60, 12,84). HAUSMANN. — 4. Durch Dialyse der Verbindung $Fe^2O^3,2N^2O^5$ erhält man nach 25 Tagen in dem Dialysator eine Flüssigkeit, welche etwa $5Fe^2O^3,2N^2O^5$ hält. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, 115).

β. *Nicht oder schwer lösliches.* — Bildet sich beim Digeriren von Eisenoxydhydrat mit weniger Salpetersäure, als zur Auflösung erforderlich ist und beim Verdünnen und Kochen der mit Eisenoxyd völlig gesättigten Salpetersäure. Auch scheidet lösliches basisch-salpeters. Eisenoxyd unlösliches Salz aus: beim Versetzen mit einer unzureichenden Menge Alkali, bei der Digestion mit Eisenoxydhydrat, beim Kochen der möglichst wenig überschüssige Säure enthaltenden, sehr verdünnten Lösung und beim behutsamen Erhitzen der zur Trockne abgedampften Lösung. — Braun, im feuchten Zustande gallertartig und in ganz reinem Wasser mit rother Farbe theilweise löslich. BERZELIUS.

1. Man kocht die Lösung des neutralen Salzes, die von $Fe^2O^3,2N^2O^5$ oder die von Fe^2O^3,N^2O^5, wodurch sich drei verschiedene Salze $\beta\alpha$, $\beta\beta$ und $\beta\gamma$ abscheiden. Bei 100° getrocknet bilden sie kleine, schwarze, glänzende Platten, von hellgelbem Pulver. Bei 130° verlieren sie Salpetersäure und werden nach und nach zu Oxyd. Sie sind in Salpetersäure unlöslich, in Salzsäure sehr löslich. Von kohlens. Kalk werden sie vollständig zersetzt. Ihre Zusammensetzung bleibt bei kürzerem oder längerem Kochen dieselbe. SCHEURER-KESTNER.

$\beta\alpha$. Aus neutralem Salze.			SCHEURER-KESTNER.
2 Fe^2O^3	320	71,76	71,13
N^2O^5	108	24,21	25,01
H^2O	18	4,04	
$2Fe^2O^3,N^2O^5,H^2O$	446	100,00	

$\beta\beta$. Aus $Fe^2O^3,2N^2O^5$.			SCHEURER-KESTNER.
3 Fe^2O^3	480	76,92	76,60
N^2O^5	108	17,30	18,04
2 H^2O	36	5,78	
$3Fe^2O^3,N^2O^5,2H^2O$	624	100,00	

$\beta\gamma$. Aus Fe^2O^3,N^2O^5.			SCHEURER-KESTNER.
4 Fe^2O^3	640	79,80	79,42
N^2O^5	108	13,46	13,99
3 H^2O	54	6,74	
$4Fe^2O^3,N^2O^5,3H^2O$	802	100,00	

2. Beim Behandeln von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure erhält man einen rostfarbenen, in Salpetersäure schwierig, in Wasser etwas löslichen Niederschlag von $8Fe^2O^3,N^2O^5,12H^2O$ (Gef. 80,33 Proc. Fe^2O^3, 6,19 N^2O^5, 13,48 H^2O; Rechn. 79,81; 6,73; 13,46). HAUSMANN.

b. *Neutrales.* — Das wasserfreie Salz bildet sich als dünne, durchsichtige, glänzende Haut auf Eisen in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 spec. Gew. HELDT. S. III, 364. — α. $Fe^2O^3,3N^2O^5,2H^2O$. — Die Lösung von β oder γ, im Wasserbade eingedampft, giebt eine krystallische Masse. SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, 113; *J. B.* 1862, 193). ORDWAY vermochte dieses Salz nicht darzustellen.

			SCHEURER-KESTNER.
2 Fe	112	21,53	22,87
6 N	84	16,17	16,10
18 O	288	55,38	
2 H^2O	36	6,92	
$Fe^2.O^6.(NO^2)^6,2H^2O$	520	100,00	

β. $Fe^2O^3,3N^2O^5,12H^2O$. — Man dampft die rothbraune Lösung des

Eisens in Salpetersäure zum Syrup ein und versetzt mit dem halben Volum Salpetersäure. SCHÖNBEIN. HAUSMANN. — Eisenbeize von 48 bis 50° B. setzte bei 1½-jährigem Stehen an kühlem Orte wasserhelle Würfel dieses Salzes ab, welche sich somit aus von überschüssiger Säure fast freier Lösung bildeten. WILDENSTEIN (*J. pr. Chem.* 84, 243; *J. B.* 1861, 306). SCHEURER-KESTNER erhielt dieses Salz aus der Mutterlauge von α. Nach ORDWAY wird es immer erhalten, wenn die Lösung aus $Fe^2O^3,3N^2O^5,12H^2O$ und $n(3H^2O,N^2O^5)$ zusammengesetzt gedacht werden kann. Enthält sie weniger Wasser, so bilden sich keine Krystalle; ist sie wasserreicher, so entstehen entweder β und γ zugleich oder γ allein. Auch durch Verdampfen des geschmolzenen Salzes γ bis zu einem Gewichtsverlust von 14 Proc. und Zusatz von einem gleichen Volum Salpetersäure ($3H^2O,N^2O^5$), oder beim Vermischen des geschmolzenen Salzes γ mit mehr als 2 At. H^2O,N^2O^5 entsteht dieses Salz. ORDWAY. — Wasserhelle Würfel, welche unter 50° SCHÖNBEIN, bei 35° HAUSMANN, zwischen 35 und 40° ORDWAY, schmelzen. Sie zerfließen rasch an der Luft zu einer honiggelben Flüssigkeit und lösen sich in jeder Wassermenge. Die etwas concentrirte Lösung färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb, um so stärker, je höher die Temperatur; die sehr verdünnte färbt sich beim Kochen bleibend roth, und setzt dann, bei Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten, etwas basisches Salz a, β ab. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 39, 141).

			HAUSMANN.	WILDENSTEIN.	SCHEURER-KESTNER.
Fe^2O^3	160	22,85	21,47	22,72	22,31
$3\ N^2O^5$	324	46,29	46,78	46,13	45,40
$12\ H^2O$	216	30,86	31,75		
$Fe^2.O^6.(NO^2)^6,12H^2O$	700	100,00	100,00		

γ. $Fe^2O^3,3N^2O^5,18H^2O$. — 1. Man löst Eisen in Salpetersäure von 1,29 spec. Gew., dampft die grünliche Lösung ab, fügt einen starken Ueberschuß von Salpetersäure hinzu und kühlt ab. Oder man fährt mit dem Lösen fort bis die Flüssigkeit roth geworden und einen rostfarbenen Niederschlag zu bilden anfängt, mischt mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. und kühlt bis unter 15° ab. ORDWAY. SCHEURER-KESTNER löst 3,5 Th. Eisen in 25 Säure von 1,332 spec. Gew. und kühlt ab. Auch beim Verdunsten neben Schwefelsäure erhält man nach Ihm dasselbe Salz. — Nach ORDWAY wird es immer erhalten, wenn die Zusammensetzung der Lösung sich durch die Formel $Fe^2O^3,3N^2O^5,18H^2O + n(4H^2O,N^2O^5)$ ausdrücken läßt. — 2. Versetzt man die geschmolzenen Krystalle (β) mit 6 At. Wasser, so erwärmt sich das Gemisch und erstarrt beim Erkalten zu diesem Salz. ORDWAY. Läßt sich aus Salpetersäure umkrystallisiren. — Farblose monoklinische Prismen von etwa 101 und 79°. ORDWAY. FREY (*Kastn. Arch.* 14, 176) erhielt nach einer nicht angegebenen Weise Rhomboeder mit abgestumpften Kanten; Winkel der Rhomben = 78 und 102°. Vergl. auch ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 9, 30, Note). — Schmilzt bei 47°,2 zu einer rothen Flüssigkeit, deren Säuregehalt theilweise schon bei 100° (bei 50°, SCHEURER-KESTNER), vollständig aber erst nahe der Rothgluth entweicht. Siedet bei 125°. Spec. Gew. des krystallisirten Salzes 1,6835 bei 21°, des geschmolzenen, bis zu 21° flüssig bleibenden 1,6712. ORDWAY. Zu einer braunen Flüssigkeit zerfließlich, ORDWAY; mit brauner Farbe in Wasser und Weingeist löslich; die Lösung wird durch Salpetersäure entfärbt. SCHEURER-KESTNER. Schwer löslich in Salpetersäure. ORDWAY. 2 Th. der Krystalle erzeugen mit 1 Th. Wasser

eine Temperaturerniedrigung von 18°,5. SCHEURER-KESTNER. 2 Unzen der gestoßenen Krystalle mit 1 Unze gepulvertem halbgesättigtem kohlens. Ammoniak erniedrigen die Temperatur von 14°,4 auf —20°,6. Auch mit gepulvertem Glaubersalz bringt das Salz starke Temperaturerniedrigung hervor. ORDWAY.

			ORDWAY.	SCHEURER-KESTNER.	
Fe^2O^3	160	19,80	19,8	19,5	19,62
3 N^2O^5	324	40,10	40,1	40,4	
18 H^2O	324	40,10			
$Fe^2.O^6.(NO^2)^6,18H^2O$	808	100,00			

E. *Eisenoxyd-Ammoniak?* — Alles natürliche und künstliche Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, einige Zeit der Luft dargeboten, zeigt sich ammoniakhaltig. Vergl. Eisen u. Sauerstoff (III, 299, oben). — Ueber ein galvanisch gebildetes, muthmaßliches Ammoniumeisen (von höchstens 1,5 Proc. Ammoniumgehalt) s. MEIDINGER (*Verh. d. naturw.-med. Ver. zu Heidelberg*, 12. Juli 1861; *J. B.* 1861, 304), KRÄMER (*Arch. Pharm.* [2] 105, 284; *J. B. a. a. O.*). Ueber Kohlenstickstoffeisen (stickstoffhaltigen Stahl) s. Stickstoffeisen (III, 364).

F. *Kohlensaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — Uebersättigt man ein Eisenoxydsalz mit conc. kohlens. Ammoniak, so löst sich das gefällte Eisenoxydhydrat allmählich wieder zur satt braunrothen Flüssigkeit, welche das Oxydhydrat beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit wieder fallen läßt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 34, 235). BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 21, 149). — Eisenoxydhydrat, aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällt und mit Kali ausgekocht, zeigt sich nach GROTTHUSS in kohlens. Ammoniak unlöslich; also trägt die Gegenwart des bei der Fällung erzeugten Ammoniaksalzes zur Wiederauflösung des Hydrats bei.

G. *Phosphors. Ammonium-Eisenoxydul.* — a. $NH^4.Fe.O^3.PO,H^2O$. — 1. Man versetzt die Lösung von 14 Th. Eisen in heißer Salzsäure mit etwas schwefligs. Ammoniak, fügt hierzu in der Hitze die ausgekochte wässrige Lösung von 100 Th. krystallisirtem $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron, welches weißes phosphors. Eisenoxydul fällt, setzt zum Gemisch Ammoniak in geringem Ueberschuß, verstopft sogleich den mit der Flüssigkeit ganz gefüllten Kolben, schüttelt und wartet, bis der anfangs flockige Niederschlag sich nach einigen Minuten in zarte, schnell zu Boden sinkende Blättchen verwandelt hat. Sollte er flockig bleiben, so erhitzt man wieder, etwa unter Zusatz von etwas Salmiak; sollte nur ein Theil des Niederschlags krystallisch werden, so schlämmt man die leichtern Flocken von den Blättchen ab. Hierauf bringt man die Blättchen, auf welche die Luft nicht mehr oxydirend wirkt, aufs Filter, wäscht sie mit ausgekochtem Wasser und trocknet. Dem Wasser darf kein Ammoniak beigefügt werden, weil dieses sogleich Oxydation einleitet; auch muß bei der Bereitung des Gemisches zu viel Ammoniak vermieden werden. — 2. Man digerirt die gemischten Lösungen von Eisenvitriol und überschüssigem phosphors. Ammoniak 2 bis 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 80°. DEBRAY (*Compt. rend.* 59, 42; *J. B.* 1864, 130). — Grünweiße, sehr zarte, luftbeständige Blättchen, die, auf die Hand gerieben, sie gleichsam versilbern. Verliert, an der Luft erhitzt, Wasser und Ammoniak und läßt zuerst grünliches phosphors. Oxydul, 77 Proc. betragend, dann gelbweißes phosphors. Oxyd. Entwickelt mit Kalilauge Ammoniak und geht beim Kochen damit unter Verlust der Phosphorsäure in Oxydoxydul von der Form der Blättchen über. Löst sich selbst in kochendem Wasser nicht. Löst sich noch feucht schon in verdünnten Säuren leicht, nach dem Trocknen selbst in concentrirten schwierig und sparsam. OTTO (*J. pr. Chem.* 2, 409).

			Otto.
2 NH^3	34	9,09	8,77
2 FeO	144	38,50	77,00
P^2O^5	142	37,97	
3 H^2O	54	14,44	
$NH^4.Fe.O^3.PO,H^2O$	374	100,00	

Auch Debray giebt diese Formel.

b. $(NH^4)^2H^2Fe.O^6.(PO)^2,4H^2O$. — Durch 7- bis 8-tägige Digestion von a mit einer concentrirten und sauren Lösung von phosphors. Ammoniak. Krystallisch. Debray.

Der grünliche Niederschlag, welchen Ammoniak mit saurem phosphors. Eisenoxydul giebt, löst sich in einem Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf. A. Vogel.

H. *Phosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — Das weiße phosphors. Eisenoxyd löst sich mit brauner Farbe in wässrigem Ammoniak, welches durch Abdampfen wieder entfernt werden kann. Döbereiner (*Schw.* 26, 271).

I. *Pyrophosphaminsaures Eisenoxyd.* — Beim Kochen der gelösten und neutralisirten Pyrophosphaminsäure mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes. — Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° hellkollerfarben, sehr hygroskopisch. Verliert beim Erhitzen auf 330° Wasser und Ammoniak und wird dunkelbraun, während eine geringe Menge eines weißen krystallischen Körpers sublimirt. Das Sublimat löst sich in Wasser; die Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag, der sogleich rein pomeranzenfarben wird, und bald darauf bildet sich ein schwarzer, in Ammoniak unlöslicher Körper, wahrscheinlich reducirtes Silber. — Das Salz ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird von starker Schwefelsäure gelöst und beim Erwärmen zersetzt. Leicht löslich in Ammoniak. Wird von Kalilauge sogleich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Bildung von pyrophosphamins. Kali, von kohlens. Alkali beim Erwärmen zersetzt. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Ammoniak und die geschmolzene Masse giebt nach dem Wiederauflösen in Säuren und Fällen durch Ammoniak orthophosphors. Eisenoxyd. Gladstone (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 142; *J. B.* 1850, 284). Gladstone u. Holmes (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 149). Nach Gladstone u. Holmes wahrscheinlich identisch mit dem phosphaminsauren Eisenoxydul von Schiff (*Ann. Pharm.* 103, 168; *J. B.* 1857, 103), welcher das Salz jedoch als flockigkrystallisch und in ziemlich concentrirter Schwefelsäure fast unlöslich beschreibt.

			Gladstone.	Gladstone u. Holmes.	Schiff.
2 Fe	112	22,58	23,83	21,99	22,56
4 P	124	25,00	25,30	24,46	24,94
2 N	28	5,65	5,45	5,40	
8 H	8	1,61	1,87	1,87	
14 O	224	45,16			
$Fe^2.O^6.(P^2NH^2O^3)^2,2H^2O$	496	100,00			

Außerdem fand Schiff in seinem Salze 14,65 Proc. Wasser (Rechn. für seine Formel: $Fe.O^2.(PNHO)^2,2H^2O$ = 14,5).

K. *Pyrophosphaminsaures Eisenoxyd-Ammoniak?* — Die Verbindung I löst sich in Ammoniak zu einer rothen Flüssigkeit, die, im Wasserbade verdunstet, dieses Salz als eine rubinrothe, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse hinterläßt. Gladstone. Schiff. Nach vollkommenem Trocknen zieht Wasser einen löslichen, ammoniakhaltigen Theil aus und läßt glimmerartige, hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehende Blätter. Gladstone. Die Lösung des Salzes ist neutral, sie giebt mit Kali erst beim Kochen einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, keine Fällung mit Ferrocyankalium, aber auf Zusatz einer Säure eine blaue Lösung, welche erst beim

Kochen Berlinerblau fallen läßt. Das bei 80 bis 90° getrocknete Salz ist wasserfrei und hält 23,1 Proc. Eisen. Schiff.

L. *Pyrophosphotriaminsaures Eisenoxydul.* $FeH^6.O^8.(P^2N^3H^3)^2$. — Gef. 15,2 Proc. Eisen (Rechn. 13,86). — Man digerirt die Säure mit einer Lösung von Eisenvitriol. — Graugelb. In verdünnten Säuren unlöslich. Gladstone (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *J. B.* 1866, 149).

M. *Stickoxydschwefeleisen.* — a. *Binitrosulfure de fer. Nitroschwefeleisensaures Schwefeleisen. Nitrosvafveljern.* — 1. Man versetzt die gemischten Lösungen von einem Schwefelalkalimetall und salpetrigs. Kali tropfenweise mit gelöstem schwefels. Eisenoxyd oder Eisenchlorid unter stetigem Schütteln, kocht einige Minuten, wodurch der gebildete Niederschlag bis auf zurückbleibenden Schwefel sich löst, filtrirt die sehr dunkle Flüssigkeit und läßt erkalten. Hierdurch scheiden sich schwarze Krystalle ab und die Flüssigkeit bleibt nur schwach gelblich. Auch bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes erhält man dieselbe Reaction, doch ohne Abscheidung von Schwefel. Roussin (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52, 285; *J. B.* 1858, 193). Später löst Roussin (*Bull. soc. chim.*, 24 Févr. 1860) 210 Th. (Gramm?) trocknes salpetrigs. Kali und 150 krystallisirtes Schwefelnatrium in 2 Liter Wasser, versetzt dieses Gemisch nach und nach und unter stetigem Schütteln mit der Lösung von 350 krystallisirtem Eisenvitriol in 2 Liter Wasser, bringt das Ganze zum Sieden und filtrirt kochend. Rosenberg (*Acta Universitatis Lundensis* 1865; *Deutsche Ges. Ber.* 3, 312) vermischt in einem Kolben von 1500 Ccm. Inhalt 115 Ccm. einer 46,6-proc. Lösung von salpetrigs. Kali mit 400 Ccm. Zweifach-Schwefelammonium (dargestellt durch Sättigung von Ammoniakwasser von 0,97 spec. Gew. mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit der gleichen Menge desselben Ammoniakwassers und dann mit Schwefel bis zur deutlich dunkelgelben Färbung); läßt 700 Ccm. Eisenvitriollösung (10 Proc. krystallisirtes Salz haltend) in dünnem Strahl und bei stetigem Umschütteln zufließen, kocht zwei Stunden, erkältet, filtrirt und wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus. Der Rückstand, welcher die Verbindung enthält, wird mit 2 Vol. kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit vom Schwefel heiß abfiltrirt. Beim Erkalten scheiden sich die Krystalle aus, durch Lösen in heißem Weingeist und langsames Verdunsten zu reinigen. — 2. Man sättigt eine Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd, versetzt dann mit Schwefelwasserstoffnatrium bis zur neutralen Reaction, erwärmt das Gemisch auf 100°, filtrirt und dampft die Flüssigkeit langsam ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus absolutem Weingeist mehrfach umkrystallisirt. Porczinsky (*Ann. Pharm.* 125, 302; *J. B.* 1863, 259). So konnte Rosenberg kein schwarzes lösliches Salz erhalten. — 3. Man leitet durch gelöstes Nitroprussidnatrium Schwefelwasserstoff, bis die Lösung sich mit Schwefelalkalimetallen nicht mehr färbt, kocht, filtrirt, verdampft zur Trockne, zieht mit Weingeist oder Aether aus und läßt krystallisiren. Auch beim Kochen der mit Schwefelalkalimetallen versetzten Lösung des Nitroprussidnatriums bildet sich diese Verbindung. Roussin. — Metallglänzende schwarze schwere, bis 2 Cm. lange schiefrhombische Nadeln. Roussin. Diese werden aus wässriger Lösung erhalten und bestehen aus einer großen Menge mikroskopischer Krystalle. Rosenberg. Pechglänzende, nach Porzczinsky monoklinische Tafeln. Die unklare (auch Rosenberg unverständlich gebliebene) Beschreibung und Figur deutet auf eine Combination von ∞P, $-P$, $0P$, $P\grave{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 124°$. Dagegen nach Rosenberg triklinisch von der Grundform $\infty,'P,'$ mit den Randkantenwinkeln etwa 110° und 70′. Ohne Ausnahme vorkommend ist das brachydiagonale Flächenpaar $\infty P\breve{\infty}$, die stumpfen Prismenkanten abstumpfend, ferner $0P$, bisweilen so vorherrschend, daß die Krystalle tafelförmig erscheinen, gewöhnlich aber im Gleichgewicht mit den Prismenflächen. Selten kommt ein brachydiagonales Doma untergeordnet vor. Luftbeständig, wenn aus alkalischer Lösung abgeschieden, Roussin; wenn vollständig rein, sonst leicht unter Stickoxyd-

entwicklung zersetzbar. Porzczinsky. Rosenberg. Verändert sich nicht bei 100°, Roussin, Rosenberg, nicht bei 115°, Porzczinsky; beginnt bei 110° das Krystallwasser zu verlieren, Rosenberg; giebt zwischen 115 und 130° rothe Dämpfe aus, dann ein aus Schwefel, schwefligs. und salpeters. (zuweilen schwefels.) Ammoniak bestehendes Sublimat, bei schnellem Erhitzen tritt Verglimmen ein. Roussin. Verglimmt bei 160° unter Bildung von Stickoxyd und Wasser. Porzczinsky. Bei 135° entweicht Stickoxyd, bei etwa 200° bildet sich ein Sublimat, wahrscheinlich Ammoniaksalz, bei 235° zeigt sich ein Verglimmen, zuweilen von Explosion gefolgt. Rosenberg. Der Rückstand besteht aus Schwefel und Eisen. Roussin. Rosenberg. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt unter Entwicklung von weißen Nebeln. Roussin. — 1 Th. Salz löst sich in etwa 2 Th. kochendem Wasser, welches beim Erkalten den größten Theil wieder abscheidet. Roussin. 1 Th. löst sich in 112 Th. Wasser von etwa 18°, in 2,5 Th. kochendem; bei Gegenwart von verschiedenen Salzen ist das Salz weit schwerlöslicher. Rosenberg. Die Lösung ist intensiv schwarzbraun; 1 Th. Salz färbt noch 20000 Th. Wasser deutlich gelbbraun. Schmeckt anfangs schwach styptisch und tintenhaft, dann säuernd, stark bitter, Roussin; die Lösung reagirt alkalisch; sie wird an der Luft leichter als das feste Salz zersetzt. Rosenberg. — Sehr leicht löslich in Weingeist, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig; wenig in Stein- und Terpentinöl; nach allen Verhältnissen in Aether; zerfließlich in Aetherdampf; vollständig unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, welche dagegen bei Gegenwart einer Spur Weingeist oder Aether davon intensiv gefärbt werden. Roussin. — Die Krystalle werden von Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder schwacher Wärme lebhaft angegriffen; Weinsäure, Oxalsäure oder Essigsäure scheinen ohne zersetzende Wirkung. Roussin. Bei der Zersetzung durch stärkere Säuren bildet sich Schwefelwasserstoff und eine durch Stickoxyd gefärbte Eisenoxydulsalzlösung. Porzczinsky. Die Lösung wird leicht durch Salpetersäure, schwierig durch Schwefelsäure, durch letztere unter Bildung eines feinen, leichten, erst nach längerem Kochen löslichen Pulvers, zersetzt. Rosenberg. Ammoniak und Schwefelammonium wirken erst beim Kochen zersetzend und dann äußerst schwach. Porzczinsky. Ammoniak (und Schwefelammonium, Rosenberg) fällen aus der wässrigen Lösung das reine Salz, welches sich wieder in reinem Wasser löst. Aehnlich wirkt Kalilauge in der Kälte, nicht oder langsam Natronlauge. In der Hitze scheidet sehr concentrirte (und überschüssige, Porzczinsky) Kali- oder Natronlauge krystallisches Eisenoxydhydrat ab, entwickelt Ammoniak und die Lösung hält Stickoxyd-Schwefeleisenkalium oder -Natrium. Roussin, Porzczinsky, Rosenberg. — Wird durch Chlor oder Jod zersetzt unter Bildung von Eisenchlorür oder -Jodür und Abscheidung von Schwefel. Roussin, Rosenberg. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium (vergl. oben), Ferro- und Ferridcyankalium, Gerbsäure sind ohne fällende Wirkung. Roussin, Rosenberg. Neutrale Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind ohne Einwirkung; Salze der schweren Metalle, besonders solcher, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, wirken zersetzend, gewöhnlich unter Bildung des betreffenden Schwefelmetalls und Entwicklung von Stickoxyd. Roussin, Porzczinsky,

Rosenberg. Goldchlorid giebt metallisches Gold und Stickoxyd, Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag und Stickoxyd, Eisenvitriol ist ohne Wirkung; salpeters. Blei giebt nach einiger Zeit Krystalle von Stickoxyd-Schwefelblei; übermangans. Kali giebt Manganoxydhydrat, Bleihyperoxyd salpeters. Bleioxyd und Eisensulfür, Quecksilberoxyd entwickelt Stickoxyd. Roussin.

Nach Roussin.			Roussin.	Nach Porzczinsky.			Porzczinsky.
3 Fe	168	37,33	37,00	3 Fe	168	40,00	39,90
5 S	160	35,56	35,20	3 S	96	22,87	21,04
2 H	2	0,44	0,44	4 NO	120	28,56	28,69
4 NO	120	26,67	26,40	2 H^2O	36	8,57	8,22
	450	100,00	99,04		420	100,00	97,85

Nach Rosenberg.			Rosenberg.
6 Fe	338	38,71	38,70
5 S	160	18,43	18,52
10 NO	300	34.56	34,65
4 H^2O	72	8,30	7,56
	870	100,00	99,43

b. $S^7Fe^2H^8(NO)^2$? — *Nitrosulfure sulfuré de fer.* — 1. Man fällt eine kalte Lösung von Stickoxyd-Schwefeleisennatrium (a), (III, 393), durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure und wäscht den sich ausscheidenden rothen flockigen Körper mit Schwefelwasserstoffwasser aus. — 2. Man versetzt die Lösung von Stickoxyd-Schwefeleisennatrium (b), (s. III. 393), mit Schwefelnatrium und fällt mit verdünnter Säure. Verliert leicht beim Auswaschen Schwefelwasserstoff. In trocknem Zustande wenig beständig; verliert fortwährend Stickoxyd und Ammoniak und läßt Schwefeleisen. Löslich in Weingeist und Aether, wird aber schwierig krystallisirt erhalten. Die Lösungen sind sehr intensiv gefärbt. Löslich in kohlens. Alkalien und Schwefelalkalimetallen. In Natron löst es sich unter Rückbildung von Stickoxyd-Schwefeleisennatrium, in Kali, Ammoniak, Kalk- oder Barytwasser löst es sich gleichfalls unter Bildung von ähnlichen, etwas schwieriger löslichen Verbindungen, in welchen das Natrium durch die anderen Metalle ersetzt ist. Roussin. Vergl. Stickoxyd-Schwefeleisennatrium und -Kalium.

c. $S^3Fe^2(NO)^2$? — *Nitrosulfure de fer.* — Man versetzt die kochende Lösung von Stickoxyd-Schwefeleisennatrium (b), (III, 393), mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung sich ein schwarzer, schwerer Niederschlag absetzt, welcher feucht sich nicht zersetzt. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. In trocknem Zustande zersetzt er sich leicht unter Entwicklung von Stickoxyd und Hinterlassung von Schwefeleisen. In Berührung mit einer Flamme brennt die Verbindung wie Zunder; auch beim bloßen Erhitzen verbrennt sie mit Funkensprühen. Löst sich in Alkalien unter Abscheidung von wenig Eisenoxydhydrat, in Schwefelalkalimetallen vollständig unter Bildung von Stickoxyd-Schwefeleisenalkalimetall. Vergl. Stickoxyd-Schwefeleisenkalium und -Natrium. Roussin.

N. *Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffeisen.* — *Eisennitrososulphocarbonat.* — Man tropft zu einer kalten verdünnten Eisenvitriollösung abwechselnd und unter stetigem Umrühren salpetrigs. Natron und Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium, so daß letzteres etwas vorherrscht, ein Ueberschuß von ersterem dagegen sorgfältig vermieden wird, erhitzt allmählich zum Kochen, filtrirt die schwarze Flüssigkeit und läßt sie in der Kälte krystallisiren. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man mehr der Verbindung, mit Glaubersalz gemengt. Die lufttrockne Krystallmasse wird in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren desselben aus Wasser umkrystallisirt. — Schwarze Prismen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, in Aetherdampf zerfließlich; Aether entzieht das Salz der wässrigen Lösung. — Beim Erhitzen in einer Glasröhre verglimmt es unter Stickoxydentwicklung und Sublima-

tion von kohlens. und schwefligs. Ammoniak. Der Glührückstand besteht aus Eisenoxyd und -Sulfid. — Die kohlschwarze, neutral reagirende, wässrige Lösung wird in der Kälte von verdünnten Säuren und Alkalien nicht oder wenig verändert; beim Kochen mit letzteren entweicht Ammoniak unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Bildung eines neuen Alkalisalzes. — Chlorwasser scheidet aus der Lösung des Salzes einen braunen Körper ab, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit zersetzt, in Schwefelkohlenstoff und auch in Ammoniak partiell mit rother Farbe löslich ist, und beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Schwefelkohlenstoffkalium und unterschwefligs. Kali Ammoniak ausgiebt; bei der trocknen Destillation verhält er sich dem ursprünglichen Salze ähnlich. — Giebt beim Kochen mit Cyankalium Nitroprussidkalium: $Fe^4S^3C(NO)^6 + 10KCy = 2(Cy^5.FeK^2.NO) + 2FeS + K^2.O^2.CO + K^2O + K^2S + 2N^2$; mit Kupfer- und Quecksilbersalzen Niederschläge, die bald Stickoxyd entwickeln; das Bleisalz thut letzteres nicht. Eisenvitriol läßt unverändert, Eisenchlorid zersetzt unter Stickoxydentwicklung. — Natriumamalgam und Phosphorcalcium zersetzen unter Stickoxydentwicklung. — Das lufttrockne Salz verliert bei 80 bis 90° 10 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur noch mehr, aber gleichzeitig Stickoxyd in geringer Menge. Auch bei längerem Aufbewahren werden Stickoxyd und Wasser frei. Organische Substanzen, mit der Salzlösung getränkt, behalten beim Verkohlen ihre Gestalt; dabei bildet sich Schwefeleisen. Löw (*Pharm. Viertelj.* 14, 375; *J. B.* 1865, 265).

	Bei 90°.		Löw.
4 Fe	224	39,57	39,73
3 S	96	16,95	16,26
C	12	2,13	2,70
6 NO	180	31,80	31,60
3 H^2O	54	9,55	8,29
$Fe^4S^3C(NO)^6,3H^2O$	566	100,00	98,58

Löw betrachtet die Verbindung als Fe^4S^4,CS^2, worin 3 At. S durch 6 At. NO ersetzt sind.

Ein Doppelsalz von schwefligs. Eisenoxyd und schwefligs. Ammoniak, 33,68 Proc. Fe^2O^3 haltend, erwähnt kurz Muspratt (*Phil. Mag.* [3] 30, 414).

O. *Schwefels. Ammonium-Eisenoxydul.* $(NH^4)^2.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,6H^2O$. — Man läßt die Lösung von 1 At. schwefels. Ammoniak und 1 At. Eisenvitriol krystallisiren. Auch beim Vermischen gleicher Maße von gesättigten Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks schießt allmählich dasselbe Salz an, während Eisenchlorür-Salmiak gelöst bleibt. A. Vogel. — Die Krystalle sind isomorph mit denen des schwefels. Bittererde-Ammoniaks und vielen anderen. Mitscherlich. Vergl. Marx (*Schw.* 54, 465), Murmann u. Rotter (*Wien. Akad. Ber.* 34, 158). Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind wasserhell, sehr hart, verwittern etwas unter 100°, blähen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser, Ammoniak und schwefels. Ammoniak, zu einer weißen Masse auf, werden durch Vitriolöl, welches Wasser entzieht, undurchsichtig und lösen sich viel weniger in Wasser, als der Eisenvitriol. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 2, 192). Spec. Gew. 1,813. Schiff.

100 Th. Wasser lösen bei

0°	12°	20°	30°	36°	45°	55°	60°	65°	75°
12,2	17,5	21,6	28,1	31,8	36,2	40,3	44,6	49,8	56,7

Th. wasserfreies Salz. Tobler (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). Ueber das spec. Gew. der Lösungen s. Schiff (*Ann. Pharm.* 108, 326; *J. B.* 1858, 38).

P. *Schwefelsaures Ammonium-Eisenoxyd.* — a. *Basisches.* — α. Fällt aus einer Auflösung des Eisens in einem verdünnten Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beim Aussetzen an die Luft als ein Ocker nieder, welcher beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, dann schweflige Säure entwickelt, nicht durch Kali zersetzbar ist und sich höchst schwierig in Salzsäure löst. BERZELIUS.

β. $5(NH^4)^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,18H^2O$. — Man fügt zu der Lösung des Ammoniakeisenalauns so lange Ammoniak, bis der Niederschlag eben anfängt, sich nicht wieder zu lösen und läßt das dunkelbraune Gemisch freiwillig verdunsten. — Durchsichtige, gelbbraune, kurze, regelmäßig sechsseitige Säulen, in 2,4 Th. kaltem Wasser löslich. MAUS (*Pogg.* 11, 79). Verliert die Hälfte des Wassers (gef. 8,77; Rechn. 8,00 Proc.) im trocknen Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur oder an der Luft bei 100°; bei höherer Temperatur entweicht Ammoniak. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 14).

			MAUS.	MARIGNAC.
5 $(NH^4)^2O$	260	12,85	15,75	12,91
3 Fe^2O^3	480	23,71	23,75	23,65
12 SO^3	960	47,43	49,20	47,09
18 H^2O	324	16,01	10,98	
$5(NH^4)^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,18H^2O$	2024	100,00	100,00	

Nach MAUS ist das Salz: $2(NH^4)^2O,Fe^2O^3,4SO^3,4H^2O$. Vergl. das entsprechende Kalisalz (III, 385).

b. *Neutrales.* — *Eisenammoniakalaun.* — Schießt aus einem Gemisch von schwefels. Ammoniak und neutralem schwefels. Eisenoxyd in farblosen regelmäßigen Oktaedern und Würfeloktaedern an, nach KOPP von 1,712 spec. Gew. In 3 Th. Wasser von 15° löslich. FORCHHAMMER. Die etwa eintretende gelbliche Färbung rührt vom überschüssigen Eisensalze her und verschwindet beim Umkrystallisiren. FORCHHAMMER (*Ann. Phil.* 5, 406). BERZELIUS (*Afhandlingar B.* 3; *Scher. Ann.* 7, 228). MITSCHERLICH.

			FORCHHAMMER.
2 NH^3	34	3,53	
Fe^2O^3	160	16,59	16,47
4 SO^3	320	33,20	34,57
25 H^2O	450	46,68	43,48
Al^2O^3			0,26
$(NH^4)^2.O^2.SO^2,Fe^2.O^6.(SO^2)^3,24H^2O$	964	100,00	

Thiophosphodiaminsaures Eisenoxyd ist löslich. GLADSTONE u. HOLMES.

Q. *Selens. Ammonium-Eisenoxydul.* $(NH^4)^2.O^2.SeO^2,Fe.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Man löst Eisenspath in wässriger Selensäure, fällt die Hälfte der Flüssigkeit durch Ammoniak, vermischt das durch Abdampfen von überschüssigem Ammoniak befreite Filtrat mit der anderen Hälfte und verdunstet. Große, hellgrüne, monoklinische Krystalle von tafelförmigem Habitus, vollständig isomorph mit dem entsprechenden schwefels. Salze. Bestehen aus 0P, P$\bar{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$; ∞P, P und dem Orthodoma ∞P2. Letzteres ist sehr stark entwickelt und bedingt den tafelförmigen Habitus. Die Flächen P$\bar{\infty}$ und P sind meistens stärker ausgedehnt als bei dem entsprechenden Zinksalze (III, 40), die basische Fläche ist oft ganz untergeordnet. Das Klinopinakoid gewöhnlich krumm, die Basis parallel der Klinodiagonale gestreift. Keine deutliche Spaltbarkeit. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°10'; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 125°15'; ∞P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 115°42'; 0P : P$\bar{\infty}$ = *154°18'; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = 128°36'; ∞P : 0P = 103°9'; ∞P : P = 121°46'; ∞P : P$\bar{\infty}$ = *117°9'; P : ∞P2 = 144°50'; 0P : ∞P2 = 115°35'. Spec. Gew. 2,160. — Die Lösung hält sich gut bei gewöhnlicher Temperatur, so daß es nicht nöthig ist, im Vacuum zu verdunsten. Beim

Erwärmen zerfällt sie schnell unter Abscheidung eines basischen Oxydsalzes. Das trockne Salz hält sich gut an der Luft. In Wasser leicht löslich. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 41).

R. *Eisenbromid haltendes Bromammonium.* — Die wässrige Lösung von 3 Th. Eisenbromid und 1 Th. Bromammonium liefert bei gelindem Verdunsten hellrothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bei der Fällung mit Ammoniak 2,47 Proc. Eisenoxyd liefernd, an der Luft nicht feucht werdend, leicht in Wasser löslich und daraus beim Verdunsten mit geringerem Eisengehalt anschießend, während eine eisenreichere Mutterlauge bleibt. LÖWIG.

S. *Eisen-Stickoxydchlorid.* — Man erwärmt sublimirtes Eisenchlorid in einem Strom der durch Erwärmen von Salpetersalzsäure erzeugten und getrockneten Dämpfe. Im höchsten Grade zerfließlich, sehr leicht schmelzbar und bei Ausschluß der Luft unzersetzt flüchtig. Geschmolzen erstarrt die Verbindung krystallisch. WEBER (*Pogg.* 118, 477; *J. B.* 1863, 166).

			WEBER.
2 Fe	112	24,56	25,05
2 NO	60	13,16	
6 Cl	213	46,71 } 61,1	
2 Cl	71	15,57 }	14,87
$Fe^2Cl^6,2NOCl$	456	100,00	

T. *Eisenchlorür-Ammoniak.* — Eisenchlorür verschluckt begierig Ammoniakgas und schwillt zu einem weißen Pulver auf, welches beim Erhitzen sein Ammoniak wieder verliert, aber beim Hinzufügen von Wasser zum Theil in Salmiak und in Eisenoxydulhydrat zerfällt. FARADAY. — a. $2NH^3,3FeCl^2$. — Durch Schmelzen von b bei gelinder Wärme. Krystallisch. Hält auf 100 Th. $FeCl^2$ 8,66 NH^3 (Rechn. 8,91). ROGSTADIUS (*Om Quäfvejern*, Upsala 1860; *J. pr. Chem.* 86, 310). — b. $6NH^3,FeCl^2$. — 100 Th. Eisenchlorür nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 77,6 bis 83,3 Th. Ammoniak (Rechn. 80,31) auf und zerfallen zu einem weißen Pulver. ROGSTADIUS.

U. *Eisenchlorür haltender Salmiak.* — 1. Man kocht bei abgehaltener Luft gesättigte Salmiaklösung mit Eisenfeile, wobei sich Wasserstoff und Ammoniak verflüchtigen, und läßt zum Krystallisiren erkalten. HISINGER u. BERZELIUS (*Gilb.* 27, 273). — 2. Man mischt gesättigte Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks zu gleichen Maßen, läßt das schwefels. Ammonium-Eisenoxydul anschießen, verdunstet die abgegossene Flüssigkeit zum Krystallisiren und trennt die Krystalle mechanisch vom zugleich angeschossenen Salmiak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192). — 3. Man stellt die heiß bereitete und filtrirte wässrige Lösung von 1 Th. Eisenchlorür und 4 Th. Salmiak 24 Stunden lang im verschlossenen Gefäße hin, trocknet die Krystalle möglichst schnell, und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefäßen. WINCKLER (*Repert.* 59, 171). — Nach (1) blaugrüne Krystalle, die sich an der Luft mit Eisenoxydhydrat bedecken, und deren wässrige Lösung bei abgehaltener Luft nicht durch Ammoniak gefällt wird. HISINGER u. BERZELIUS. — Nach (2) citrongelbe durchsichtige Oktaeder (Salmiak? S. M. J.), luftbeständig, beim Erhitzen Salmiak entwickelnd, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. A. VOGEL. — Nach (3) wasserhelle Rhomboeder, welche 11,2 Proc. Eisenchlorür halten, sich an der Luft gelb färben und sich reichlich in Wasser lösen. WINCKLER.

V. *Eisenchlorid-Ammoniak.* — Eisenchlorid absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniakgas langsam unter schwacher Wärmeentwicklung, ohne sein Ansehen zu ändern. Ein Theil der Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt, der andere läßt Eisenchlorür. Sie zerfließt langsamer an der Luft, als das Eisenchlorid für sich; größere Mengen lösen sich in Wasser unter Zischen; die Lösung ist dunkelroth und klar. H. ROSE (*Pogg.* 24, 302).

			H. Rose.
2 NH^3	34	9,47	9
Fe^2Cl^6	325	90,53	91
$2NH^3,Fe^2Cl^6$	359	100,00	100

W. *Eisenchlorid-Salmiak.* — 1. Die Lösung von Salmiak in sehr überschüssigem Eisenchlorid liefert beim Verdunsten neben Vitriolöl granatrothe rhombische Krystalle, die sich leicht für regelmäßige Oktaeder halten lassen, und welche durch Wasser nicht auf die Weise zersetzt werden, wie die entsprechende Chlorkaliumverbindung. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 18, 484). — 2. Bei gelindem Abdampfen eines solchen Gemisches erhielt Gmelin sehr zerfließliche Rectangulároktaeder, an 2 Grundkanten und an den 4 Grundecken abgestumpft. — Eine mit wenig Salmiak versetzte Eisenchloridlösung gab, unter dem Mikroskop bei 15 bis 20° krystallisirend, granatrothe Reguläroktaeder, welche bei 40 bis 50° sich rasch in orangegelbe Nadeln umwandelten, die (bei niedrigerer Temperatur?) bald wieder zu den ersteren Krystallen wurden. Genth (*J. pr. Chem.* 71, 164; *J. B.* 1857, 224).

			Fritzsche.
4 NH^4	72	12,52	
2 Fe	112	19,48	19,47
10 Cl	355	61,74	61,66
2 H^2O	36	6,26	
$4NH^4Cl,Fe^2Cl^6,2H^2O$	575	100,00	

X. *Eisenchlorid haltender Salmiak.* — Die Lösung von 3 bis 24 Th. Salmiak und von 1 Th. Eisenchlorid in Wasser giebt beim Abdampfen morgenrothe, durchsichtige Krystalle. Dieselben sind nach Geiger bei mittlerem Gehalt an Eisenchlorid spitze, bei sehr geringem oder bei großem stumpfe Rhomboeder, und auch nach Marx (*Schw.* 54, 304) sind es Rhomboeder; sie zeigen sich aber aus vielen kleinen Würfeln nicht ganz regelmäßig zusammengefügt, wodurch die Würfelgestalt etwas verschoben wird. Gmelin. — Der Eisengehalt ist gering und veränderlich. Wandte man auf 1 Th. Eisenchlorid 24 Th. Salmiak an, so halten die Krystalle 0,85 Proc. Eisenchlorid; bei 14 Th. Salmiak halten sie 1,93 und bei 3 Th. Salmiak 5,12 Proc. Die Mutterlauge von letzteren Krystallen liefert bei weiterem Abdampfen braunrothe Krystallkörner, 5,75 Proc. Eisenchlorid haltend. Geiger. Bei 10 Th. Salmiak halten die Krystalle 0,86 Proc. Eisenchlorid. Winckler (*Repert.* 67, 155). Die Krystalle werden beim Erhitzen gelb und undurchsichtig und entwickeln zuerst Salmiak, dann Eisenchlorid. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser; die höchstens 5,12 Proc. Eisenchlorid haltenden werden in feuchter Luft feucht, die mit 5,75 Proc. auch in trockner. Geiger (*Repert.* 13, 422). Aus ihrer wässrigen Lösung schießt beim Abdampfen zuerst fast reiner Salmiak an, dann immer eisenreicherer, erst gelber, dann rother, und es bleibt eine noch eisenreichere Mutterlauge. — Zu diesen Gemischen aus Eisenchlorid und Salmiak gehören die *eisenhaltigen Salmiakblumen*, *Flores Salis ammoniaci martiales.*

Y. *Eisenfluorid-Fluorammonium.* — a. $4NH^4F,Fe^2F^6$. — 1. Aus Fluorammonium und Eisenfluorid. — 2. Durch Doppelzersetzung des Fluorammoniums mit Eisenchlorid. — Löslicher als das entsprechende Kaliumsalz. Zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung gelber eisenreicher Flocken. Die durch essigs. Bleioxyd erzeugte Fällung wird in der Hitze gelb, die durch salpeters. Bleioxyd hervorgebrachte wird nicht gelb, sondern löst sich. Salpeters. Wismuthoxyd giebt erst beim Erwärmen eine weiße milchige Fällung. — Ammoniak fällt aus der Lösung Eisenoxydhydrat. Wird durch Ferrocyankalium und durch Gerbsäure blau gefällt. Vergl. das Kaliumsalz (III, 388). Rhodankalium giebt eine weiße Fällung von Kalium-Eisenfluorid mit nur schwach rosenrother Färbung. Nicklès (*J. Pharm.* [4] 7, 15; *J. B.* 1868, 262). — b. $6NH^4F,Fe^2F^6$. — Die Darstellungsweise ist nicht

angegeben. — Kleine, farblose, stark glänzende Reguläroktaeder, nicht doppelbrechend, wenig in Wasser löslich. Verliert nicht an Gewicht bei 100°. Beim Glühen an der Luft läßt das Salz 35,80 Proc. Eisenoxyd (Rechn. 35,28). MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 306; *J. B.* 1860, 99).

a. Bei 100°.			NICKLÈS.	b.			MARIGNAC.
4 NH^4	72	19,25		6 NH^4	108	24,11	
2 Fe	112	29,94	29,42	2 Fe	112	25,00	24,99
10 F	190	50,81	50,37	12 F	228	50,89	50,96
$4NH^4F,Fe^2F^6$	374	100,00		$6NH^4F,Fe^2F^6$	448	100,00	

Eisen und Kalium.

A. *Eisen-Kalium.* — Bildet sich bei der Darstellung des Kaliums aus Kalihydrat und Eisenfeile, wenn sich im unteren Ende des Flintenlaufs, wo derselbe aus dem Ofen heraustritt, Eisenstücke befinden. Weißer als Eisen, dehnbar, weich, so daß es oft Eindrücke vom Nagel annimmt; schmelzbarer als Eisen. Oxydirt sich an der Luft, braust mit Wasser und wässrigen Säuren auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Leitet man in geschmolzenes Roheisen Kalium- oder Natriumdampf, so wird eine sehr harte, hämmerbare und schweißbare Legirung erhalten, welche sich an der Luft oder im Wasser rasch oxydirt. Leitet man durch die geschmolzene Legirung Luft, Wasserdampf oder Kohlenoxyd, so zersetzt sie sich sehr leicht; bei Anwendung von Luft werden die im Roheisen enthaltenen Metalloïde angegriffen und entfernt, so daß Schmiedeeisen oder Stahl entsteht. GIRARD u. POULAIN (*Chem. News* 1870, 48; *Techn. J. B.* 1870, 68).

a. Fe^3K. — Man glüht 12 At. Eisenfeile und 16 At. Weinstein mit Holzkohle gemengt heftig in einem Tiegel. Der Regulus sieht wie Schmiedeeisen aus, ist ausnehmend hart, läßt sich aber schmieden und walzen, ist schwer zu feilen, oxydirt sich rasch an der Luft und unter Wasser. CALVERT u. JOHNSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, 454; *J. B.* 1855, 326). — b. Fe^2K. — Wie a, aber ohne Holzkohle. Von denselben Eigenschaften wie a. Ein Versuch, eine ähnliche Legirung durch Erhitzen von 437 Th. Eisen mit 324 Th. kohlens. Kali darzustellen, gelang nicht. CALVERT u. JOHNSON.

a.			CALVERT u. JOHNSON.	b.			CALVERT u. JOHNSON.
3 Fe	168	81,16	81,42	2 Fe	112	74,17	74,6
K	39	18,84	18,58	K	39	25,83	25,4
Fe^3K	207	100,00	100,00	Fe^2K	151	100,00	100,0

B. *Eisenoxydkali.* — Schmelzt man Kalihydrat in einem eisernen Tiegel, so löst Wasser nach dem Erkalten mit dem Kali etwas Eisenoxyd. — Bei einstündigem Kochen von frischgefälltem Eisenoxydhydrat mit concentrirter Kalilauge erhält man eine sehr blaßgelbe Flüssigkeit (bei Gegenwart organischer Substanzen? KR.) etwas Eisenoxyd haltend. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 221). — 1. Durch Glühen des oxals. Eisenoxydkalis an der Luft erhält man eine gelblichgrüne Masse von Eisenoxydkali, welche sich mit Wasser übergossen zersetzt. MITSCHERLICH (*Lehrbuch*, Berlin 1835, 2, 2, 21). — 2. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd und kohlens. Kali treibt ersteres die Kohlensäure aus. MITSCHERLICH. Das so, aber mit Eisenoxydhydrat dargestellte Eisenoxydkali ist messinggelb, undeutlich krystallisch, wird durch Wasser, Kali, Ammoniak u. s. w. zersetzt, läßt sich aber mit einer gesättigten Salmiaklösung einigermaßen reinigen. Hält 31,59 Proc. Kali, 68,41 Fe^2O^3 (Rechn. für $3K^2O,4Fe^2O^3$: 30,59 und 69,41). SALM-HORSTMAR (*J. pr. Chem.* 55, 349; *J. B.* 1852, 400).

C. *Eisensaures Kali.* — Schon STAHL (*Specimen Becherianum*, 1702) beobachtete, daß durch Glühen von Eisen mit Salpeter und Auslaugen mit Wasser eine durch Eisengehalt amethyst- oder purpurfarbene Aetzkalilösung erhalten wird; so auch beim Eintragen einer verdünnten Lösung von Eisen in Salpetersäure in sehr starke Kalilauge. Siehe *Kopp's Gesch. d. Chemie*, Braunschw. 1843, 1, 192. Aehnliche Lösungen erhielten EKEBERG (*Scher. J.* 9, 607) beim Schmelzen von Gadolinit mit Aetzkali, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105) durch Glühen von Eisenoxyd mit Kalihydrat. — *Bildung.* Beim Glühen von Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter oder Kaliumhyperoxyd, oder wenn Luft zutritt mit Kalihydrat, wodurch sich zunächst Kaliumhyperoxyd bildet. Beim Einwirken von Chlor auf in conc. Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd, FREMY (*J. Pharm.* 27, 97; *J. pr. Chem.* 26, 108), oder auf Schwefeleisen (III, 330). — Auf galvanischem Wege.

Darstellung des trocknen Salzes. 1. Man glüht Eisenoxyd einige Minuten sehr heftig mit Salpeter und Kalihydrat. Bei zu schwachem Glühen bleibt salpetrigs. Kali unzersetzt, welches dann bei Wasserzusatz die Eisensäure zu Oxyd reducirt. FREMY. — Man trägt ein Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Eisenoxyd und 4 Th. Salpeter in einen Tiegel, welcher das Doppelte faßt, verkittet, doch so, daß ein Ausgang bleibt, und erhitzt bei 6 Unzen eine Stunde lang, bei kleineren Mengen kürzere Zeit bis zum starken Rothglühen, aber nicht stärker. DENHAM SMITH (*Phil. Mag. J.* 23, 217). — 2. Man glüht Eisenfeile mit Salpeter. FREMY. Man trägt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingepulvertem Eisen und 2 Th. trocknem Salpeter in einen dunkelroth glühenden Tiegel und nimmt diesen aus dem Ofen, sobald an einer Stelle die Verpuffung mit weißem Nebel beginnt, die sich von da schnell durch die ganze Masse verbreitet. Bei zu hoher Temperatur wird die Verbindung wieder zersetzt. H. TROMMSDORFF (*N. Br. Arch.* 29, 104). — Ist hierbei der Tiegel zu heiß, so schmilzt der Salpeter, ohne zu verpuffen; man muß dann die Masse in einen eisernen Mörser ausgießen und nach dem Erkalten wieder in den Tiegel bringen. Der Tiegel glühe daher nur am Boden und einige Zoll darüber deutlich, und man werfe das Gemenge in die Mitte und etwas zur Seite; die übrigens gefahrlose Verpuffung erfolgt in einigen Secunden unter lebhaftem Erglühen und Anschwellen der Masse. Man nimmt den Tiegel während oder gleich nach dem Verpuffen aus dem Feuer. Da jedoch dem so erhaltenen eisens. Kali salpetrigs. Kali beigemengt ist, so entfärbt sich die rothe Lösung in Wasser schnell. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 33, 41). — Zum Vorlesungszwecke erhitzt HOFMANN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 239) ein inniges Gemenge von 1 Th. Ferrum limatum und 2 Th. Salpeter in einem kleinen Glasballon über einem kräftigen Gasbrenner. Nach einigen Minuten fängt das Gemisch an zu glühen, und alsbald sprüht eine glänzende Feuergarbe aus dem Ballon. Die rückständige, mit dem Glase halb zusammengeschmolzene Masse, nach dem Erkalten gepulvert, giebt an Wasser viel eisens. Kali ab, so daß die Flüssigkeit tief rothviolett, fast undurchsichtig erscheint. Die glühende Masse mit Wasser in Berührung zersetzt sich größtentheils. — 3. Man glüht Eisenoxyd längere Zeit mit Kalihydrat. FREMY. — 4. Man erhitzt ein Gemenge von Kaliumhyperoxyd mit Eisenoxyd zum Rothglühen. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 361). — In allen Fällen löst man die gebildete Masse in Wasser und fällt diese oder die direct dargestellte Lösung von eisens. Kali (s. unten) mit Kalihydrat, trocknet das ausgeschiedene Salz auf porösem Porzellan und bewahrt es in trocknen Glasröhren eingeschmolzen. — Schwarzrothes Pulver. FREMY.

Wässriges eisensaures Kali. — 1. Das trockne Salz löst sich mit violettrother Farbe leicht in kaltem Wasser. Da bei dieser Auflösung Wärmeentwicklung eintritt, durch welche ein Theil des Salzes zersetzt wird, so ist eiskaltes Wasser nöthig; doch entwickelt sich dabei immer etwas Sauerstoff, vielleicht von Kaliumhyperoxyd herrührend; die Lösung wird durch Subsidiren und Decantiren, nicht durch Filtriren, vom Ungelösten getrennt. D. SMITH. — 2. Man leitet Chlorgas durch sehr concentrirtes Kali, in welchem Eisenoxydhydrat vertheilt

ist, bis sich dieses mit rother Farbe gelöst hat. FREMY. Bei 5 Th. frischgefälltem, zwischen Papier ausgepreßtem Eisenoxydhydrat, 10 Th. Kalihydrat, 16 Th. Wasser und raschem Durchleiten von Chlor löst sich das Oxyd schnell in der sich erwärmenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten chlors. Kali absetzt; bei zu viel Wasser oder zu viel Eisenoxydhydrat bleibt die Flüssigkeit farblos. WACKENRODER. Das Chlor darf nicht im Ueberschusse einwirken, sonst zerstört es das Salz wieder. H. ROSE. Die geeignetste Temperatur ist 30 bis 40°; unter 0° bildet sich keine Eisensäure, bei Gegenwart von Quarz oder anderen feinzertheilten Körpern selbst nicht bei 40 bis 50°. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN. Vergl. Schwefeleisen (III, 330 u. 334). — 3. Man versetzt eine Lösung von 5 Th. Kalihydrat in 8 Th. Wasser mit 1/5 Maß einer Eisenchloridlösung von etwa 16° B. unter heftigem Umschütteln und leitet einen raschen Chlorstrom in das Gemisch. Erwärmung über 50° ist zu vermeiden. MERZ (*J. pr. Chem.* 101, 268; *J. B.* 1867, 288). — 4. Man leitet nach POGGENDORFF's Vorgang (*Pogg.* 54, 373) den von 6 Grove-schen Elementen erzeugten Strom 24 Stunden lang in eiskalte möglichst conc. Kalilauge, in welcher ein gleichfalls mit conc. Kali gefüllter Thoncylinder steht. Als + Pol dient ein Stück Gußeisen im äußeren, als — Pol eine Platinplatte im inneren Gefäße. Nur zu Anfang entwickelt sich an der Eisenplatte Sauerstoff, bei langer Wirkung setzen sich an dieselbe mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali ab. Auf dem Platin schlägt sich etwas Eisen nieder. H. ROSE (*Pogg.* 59, 315). Vergl. HOFMANN (*a. a. O.*).

Das wässrige eisens. Kali ist satt amethystroth oder kirschroth gefärbt und läßt nur in dünnen Schichten das Licht durch. — Die Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen unter Entwicklung von Sauerstoff und Fällung von Eisenoxydhydrat, um so schneller, je verdünnter und wärmer sie ist. FREMY. Die nach (2) erhaltene concentrirte Lösung zeigt sich in verschlossenen Gefäßen noch in einigen Monaten nicht ganz zersetzt, und läßt beim Abdampfen einen rothen Rückstand. D. SMITH. Bei 100° erfolgt die Entfärbung augenblicklich. FREMY. Die nach (4) erhaltene concentrirte Lösung hält die Siedhitze aus, doch setzt sie nachher schneller Eisenoxyd ab, als wenn sie nicht gekocht wurde; sie ist überhaupt viel haltbarer, als die nach (2) erhaltene, bleibt nach Monaten dunkelroth gefärbt und hat nur wenig Oxyd abgesetzt. Die Verdünnung mit Lösungen verschiedener Kali- und Natronsalze wirkt weniger zersetzend, als die mit reinem Wasser. Hat die Lösung nach längerem Stehen alles Eisenoxyd abgesetzt, so erscheint sie grün durch mangans. Kali, vom Mangan im Gußeisen herrührend. H. ROSE. — Schwefelsäure oder Salpetersäure bilden Eisenoxydsalz und Kalisalz unter Sauerstoffentwicklung, FREMY, Salzsäure entwickelt Chlor, D. SMITH; bei weniger Säure fällt das Eisenoxyd nieder. FREMY. Mit Zinksalzen entwickelt die Lösung Sauerstoff; aus Mangan- oder Nickelsalzen fällt sie Hyperoxyd. SMITH. Auch andere schwere Metallsalze und Alaun entfärben die Flüssigkeit unter Fällung der Basis nebst Eisenoxyd. WACKENRODER. — Unterchlorigs. Salze verzögern die Zersetzung selbst in der Siedhitze sehr. FREMY. — Durch reducirende Stoffe wird die Verbindung schnell zersetzt. Schweflige Säure giebt schwefels. Kali unter Fällung von Eisenoxyd. H. ROSE. Schwefelwasserstoff färbt die Lösung (2) dunkelgrün, durch Bildung von Schwefeleisen, WACKENRODER; er verwandelt die concentrirte Lösung (4) in eine schwarze Masse, welche mit viel Wasser eine tiefgrüne Flüssigkeit bildet. H. ROSE. — Ammoniak und alle Ammoniaksalze zersetzen, weil das frei werdende Ammoniak die Eisensäure zu Oxyd reducirt. WACKENRODER. H. ROSE. — Eben so wirken alle organischen Körper, daher sich die Lösung nicht durch Papier seihen läßt. FREMY. Oxalsäure entwickelt Kohlensäure und Sauerstoff. D. SMITH. Trauben-, wein- und äpfelsaure Alkalien ent-

färben die Flüssigkeit rasch, ohne Fällung von Eisenoxyd; citrons. Alkalien wirken sehr langsam, unter Fällung von Eisenoxyd. Oxal-, essig-, ameisen- und benzoesaures Kali entfärben so langsam, wie die unorganischen Salze des Kalis, bernsteins. wirkt noch langsamer. Weingeist (wie es scheint, unter Bildung von Aldehyd), Zucker und Eiweiß entfärben schnell, ersterer unter Fällung von Eisenoxyd, letztere ohne diese. H. Rose. Auch Cyaneisenkalium wirkt entfärbend. Wackenroder.

Die Lösung (1), bis zur völligen Entfärbung gekocht, entwickelt auf 100 Th. niederfallendes Eisenoxyd 25,67 Th. Sauerstoff. [Dieses beträgt auf 1 At. Eisenoxyd 2,56 At. Sauerstoff (Rechn. für FeO^3 = 3).] Da die Flüssigkeit nur durch Decantiren vom ungelösten Eisenoxyd geschieden war, so konnte noch etwas Oxyd in ihr suspendirt und daher im Verhältniß zu diesem zu wenig Sauerstoff gefunden sein. D. Smith. — Die Lösung entwickelt mit Säuren im Mittel 49,1 Th. Sauerstoff (Rechn. für FeO^3 = 48) auf 1 At. ausgeschiedenes Eisenoxyd. Fremy. — Leitet man durch die Lösung (4) schweflige Säure bis zur Entfärbung und bestimmt die Menge des gefällten Eisenoxyds und der erzeugten Schwefelsäure, so erhält man auf 3 At. schwefels. Baryt in verschiedenen Versuchen folgende Mengen Eisenoxyd: 146,2, 156,6, 163,8, also annähernd 160 Th. (1 At.). Hiernach ist die Eisensäure FeO^3; bei ihrer Zersetzung durch schweflige Säure entstehen auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Schwefelsäure. $2FeO^3 + 3SO^2 = Fe^2O^3 + 3SO^3$. H. Rose. — Wenn man 1 Th. Eisenoxyd nur mit 2 Th. salpeters. Kali (oder besser salpeters. Natron) wie oben glüht (III, 380, oben 1), so erhält man beim Auflösen in Wasser eine schön grüne Lösung, der des Chamäleons ähnlich, immer mit rothem Salz gemischt; dieses zersetzt sich aber zuerst, während sich das grüne in verschlossenen Gefäßen länger hält. Letzteres scheint eine Säure mit weniger Sauerstoff zu enthalten. Chlor färbt die Lösung roth, auch Säuren röthen die Flüssigkeit unter Sauerstoffentwicklung und entfärben sie dann. Die grüne Flüssigkeit läßt sich ohne Zersetzung durch Papier seihen, wird aber bei längerer Berührung mit organischen Stoffen ebenfalls zersetzt. D. Smith.

D. *Kohlensaures Eisenoxydkali.* — Stahl's *alkalische Eisentinctur.* — Beim Uebersättigen eines Eisenoxydsalzes mit conc. kohlens. Kali löst sich das gefällte Oxydhydrat mit blutrother Farbe. Die Auflösung wird sowohl durch Erhitzen, als durch Verdünnen mit Wasser oder mit wässrigem Kali unter Fällung des Eisenoxydhydrats zersetzt. Hausmann (*Scher. J.* 4, 576). Proust (*N. Gehl.* 3, 560). Döbereiner (*Schw.* 9, 1). Frischgefälltes Eisenoxydhydrat ist nicht in conc. kohlens. Kali löslich, also scheint die Gegenwart des zugleich sich bildenden Kalisalzes zur Auflösung beizutragen. Grotthuss (*Schw.* 30, 71).

E. *Bor-Eisen-Kalium.* — In der Weißglühhitze vereinigen sich diese drei Stoffe zu einer schwärzlichen metallglänzenden Masse, welche die Elektricität leitet, in Wasser schwach aufbraust und mit Salzsäure Eisenoxydul und Borsäure liefert. H. Davy.

F. *Schwefel-Eisenkalium.* — a. Beim Glühen von Schwefelantimon mit Eisen, kohlens. Kali und Kohle erhält man eine leichtflüssige Schlacke. Berthier. — b. Eisenfeile, mit Kalischwefelleberlösung zusammengestellt, schwärzt sich und ertheilt der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Vauquelin. — c. Die nach (3) bereitete concentrirte Lösung des eisens. Kalis verwandelt sich beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwarze Masse, vielleicht K^2S,FeS^3; dieselbe giebt mit Wasser eine dunkelgrüne Flüssigkeit und bleibt noch bei starker Verdünnung grün. Die Lösung hält sich lange an der Luft; bei anhaltendem Kochen wird die concentrirte Lösung unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt; die verdünnte verändert sich nicht, außer daß sie bei jedesmaligem Kochen braun erscheint. H. Rose (*Pogg.* 59, 320). — d. K^2S,Fe^2S^3. — Bildet sich bei der Blutlaugensalzfabrikation und wird auch bei Darstellung von Rhodankalium erhalten. Preiss. — Man erhitzt 1 Th. durch Wasserstoff reducirtes oder gepulvertes Eisen, mit 5 Th. (6, Schneider) Schwefel und 5 Th. (6, Schneider) kohlens. Kali innig gemengt, bei langsam steigender Hitze in bedecktem Tiegel, zuletzt eine Stunde bei heller Rothgluth und zieht die erkaltete Masse durch Wasser aus. Der Rückstand besteht aus bis 5 Mm. langen Nadeln, unter dem Mikroskop als platte vierseitige, oft untereinander der Länge nach verwachsene Prismen mit geraden

Enden erscheinend. PREISS. Biegsame (halbmetallisch, PREISS), glänzende, purpurrothe (röthlichviolett mit einem Stich ins Gelbliche gefärbte, PREISS), anscheinend rhombische Nadeln. SCHNEIDER. Spec. Gew. 2,563. PREISS. — Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; verglimmt, an freier Luft erhitzt. Bei Luftabschluß in der Hitze unveränderlich. Verliert in Wasserstoff erhitzt ¼ seines Schwefelgehalts. Wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, 460; *Chem. Centr.* 1870, 102). — Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, wird von verdünnten Säuren heftig angegriffen; nach einiger Zeit hört die Einwirkung vollständig auf. Concentrirte Salzsäure bewirkt Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel. Beim Kochen mit Lösungen von Alkalien, kohlens. Alkalien und Schwefelalkalimetallen erfolgt keine Veränderung. Durch Cyankaliumlösung wird bei gelinder Wärme Ferrocyankalium und etwas Rhodankalium, ferner Schwefelkalium und Schwefeleisen gebildet. Beim Kochen mit gelöstem schwefligs. Natron bilden sich unterschwefligsaures Natron, Schwefelkalium und Eisensulfür. PREISS (*J. pr. Chem.* 107, 10; *Chem. Centr.* 1870, 107). — e. $K^2S,2FeS$. — Beim Erhitzen von d in Wasserstoff entweicht ¼ des Schwefels, die Verbindung wird dabei schwarz, behält aber Glanz und krystallische Beschaffenheit. SCHNEIDER.

	d.		PREISS.	SCHNEIDER.		e.		SCHNEIDER.
2 K	78	24,59	24,16	24,46	2 K	78	27,3	
2 Fe	112	35,19	35,34	35,52	2 Fe	112	39,1	39,30
4 S	128	40,22	39,90	40,20	3 S	96	33,6	33,95
$K^2.S^2.Fe^2S^2$	318	100,00	99,40	100,18	$K^2.S^2.Fe^2S$	286	100,0	

G. *Schwefligsaures Eisenoxydkali.* — a. $K^2O,Fe^2O^3,3SO^2$. — Man setzt eine sehr verdünnte Kalilösung in Antheilen zu dem weingeistigen Filtrat vom schwefligs. Eisenoxyd (III, 337) unter fleißigem Umrühren, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach schwefliger Säure riecht. Der anfangs wieder sich lösende gelbe Niederschlag wird zuletzt bleibend; man decantirt, wäscht mit siedendem Wasser und trocknet im trocknen Luftstrome. Feucht schmutziggelb, trocken tiefgelb. Löst sich in wässriger schwefliger Säure und wird durch vorsichtigen Zusatz von Kali wieder abgeschieden. KOENE (*Pogg.* 63, 453). — b. $2K^2O,Fe^2O^3,3SO^2,5H^2O$. — Die Lösung des Eisenoxydhydrats in wässriger schwefliger Säure (III, 337), allmählich mit Kali versetzt, giebt einen gelblichen, krystallischen Niederschlag, während die Flüssigkeit noch immer sauer bleibt. MUSPRATT (*Phil. Mag.* [3] 30, 414; *J. B.* 1847 u. 1847, 370).

	a.		KOENE.		b.		MUSPRATT.
K^2O	94	21,08	20,67	2 K^2O	188	29,84	
Fe^2O^3	160	35,88	38,20	Fe^2O^3	160	25,38	24,19
3 SO^2	192	43,04	41,13	3 SO^2	192	30,49	30,11
				5 H^2O	90	14,29	14,83
$K^2O,Fe^2O^3,3SO^2$	446	100,00	100,00	$2K^2O,Fe^2O^3,3SO^2,5H^2O$	630	100,00	

H. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali.* — a. $K^2.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,2H^2O$. — Die Lösung von Eisenvitriol und schwefels. Kali zu gleichen Atomen giebt beim Verdampfen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur das Salz b, bei schnellem Abdampfen bei 50 bis 60° eine Krystallkruste, deren Krystalle isomorph mit $K^2.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,2H^2O$ sind. Triklinisch, von tafel-

förmigem Habitus durch Ausdehnung von 0P. — ∞,'P$\bar{3}$: ∞P,'3 = etwa 109°; 0P : 2,P,$\bar{\infty}$ = etwa 64°; 0P : ∞P,'3 = 111°15': 2,P,$\bar{\infty}$: ∞P,'3 = 119°32'. MARIGNAC. — b. $K^2.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,6H^2O$. — Nach a, oder durch Auflösen von Eisenfeile in erwärmtem wässrigem doppelt-schwefelsaurem Kali. — Grünliche Krystalle, von der Form der schwefelsauren Ammoniak-Magnesia, von doppelter Strahlenbrechung und von herbem Geschmack, an der Luft zerfallend. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 30). MITSCHERLICH. BREWSTER (*Schw.* 33, 344). Monoklinisch, von kurz prismatischem Habitus, isomorph mit schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniumoxyd. ∞P wird durch wenig entwickeltes ∞P∞ abgestumpft; 0P ziemlich ausgedehnt; außerdem P$\grave{\infty}$, P und das Hemiorthodoma ∞P2. — ∞P∞ : ∞P = 144°19'; ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 108°39'; 0P : ∞P∞ = *104°33'; 0P : ∞P2 = *63°24'; 0P : P$\grave{\infty}$ = 154°; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ = *128°; 0P : ∞P = 101°46'; 0P : P = 44°38'; P : P (klinod. Polk.) = 130°40'. Die beobachteten Winkel differiren von den berechneten bis zu 16'. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 19; *J. B.* 1856, 397). Optische Eigenschaften: SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 391; *J. B.* 1855, 167). — Läßt beim Glühen an der Luft 58,81 Proc. schwefels. Kali und Eisenoxyd (Rechn. 58,55). MARIGNAC. Spec. Gew. 2,189. SCHIFF. — 100 Th. Wasser lösen bei

0°	10°	14°,5	16°	25°	35°	40°	55°	65°	70°
19,6	24,5	29,1	30,9	36,5	41	45	56,1	59,3	64,2

Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310).

I. *Schwefelsaures Eisenoxydkali.* — a. *Gelbeisenerz* oder *Jarosit.* Ockergelb, faserig, körnig, derb, bisweilen in Krystallen, alsdann hexagonal, und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. R = 88°58'; gewöhnliche Combination 0R, R, tafelförmig. Spaltbar parallel der Basis. Spec. Gew. des krystallischen 3,25, des nierigen 2,6 bis 2,9. Härte 2,5 bis 3,5. Hält oft Natron. Die Formel ist unsicher. S. die Analysen von RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 132), SCHEERER (*das.* 45, 188), FERBER (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 23, 10), TYLER (*Sill. Am. J.* [2] 41, 212). — b. $K^2O,6Fe^2O^3,11SO^3,20H^2O$. — Bleibt beim Behandeln des Salzes h mit heißem Wasser als blaßgelbes Pulver. ANTHON. — c. $4K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,24H^2O$. — Bleibt beim Zerreiben des Kalieisenalauns unter absolutem Weingeist als gelbes Pulver, mit absolutem Weingeist zu waschen. Verliert bei 100° 11,51 Proc. Wasser (Rechn. für $15H^2O$ = 12,01). SCHEERER (*Pogg.* 87, 81; *J. B.* 1852, 400).

		b.	ANTHON.
$K^2.O^2.SO^2$	174	7,59	8,0
6 Fe^2O^3	960	41,85	41,4
10 SO^3	800	34,87	35,6
20 H^2O	360	15,69	15,0
$K^2O,6Fe^2O^3,11SO^3,20H^2O$	2294	100,00	100,0

		c.	RICHTER.
4 K^2O	376	16,76	17,00
3 Fe^2O^3	480	21,34	21,09
12 SO^3	960	42,69	43,27
24 H^2O	432	19,21	18,67
$4K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,24H^2O$	2148	100,00	100,03

ANTHON giebt für b die Formel $K^2O,6Fe^2O^3,10SO^3,18H^2O$. — RICHTER bei SCHEERER *(a. a. O.)*.

d. $8K^2O,6Fe^2O^3,24SO^3,39H^2O$. — Eisenalaun wird in wenig Wasser gelöst, durch absoluten Weingeist gefällt und damit gewaschen. Der Niederschlag, 13 Tage bei etwa 18° hingestellt, verwandelt sich in ein braungrünes Krystallpulver. SCHEERER. — e. $3K^2O,2Fe^2O^3,8SO^3,9H^2O$. — Wie d. Nur wird der Niederschlag sogleich im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet. SCHEERER.

		d.	RICHTER.
8 K^2O	752	17,39	17,99
6 Fe^2O^3	960	22,14	22,05
24 SO^3	1920	44,29	43,90
39 H^2O	702	16,18	16,06
$8K^2O,6Fe^2O^3,24SO^3,39H^2O$	4344	100,00	100,00

		e.	RICHTER.
3 K^2O	282	20,12	20,09
2 Fe^2O^3	320	22,78	22,92
8 SO^3	640	45,56	45,36
9 H^2O	162	11,54	11,63
$3K^2O,2Fe^2O^3,8SO^3,9H^2O$	1404	100,00	100,00

f. $5K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,12H^2O$. — Wie d. Nur wird der entstandene Niederschlag etwa eine Minute lang der Siedhitze ausgesetzt. Gelbes Pulver. SCHEERER. — g. $10K^2O,6Fe^2O^3,24SO^3,33H^2O$. — Das Salz h, längere Zeit an einem warmen trocknen Orte aufbewahrt, verwittert zu dieser Zusammensetzung. Verliert bei längerem Erhitzen auf 100° 3,66 Proc. H^2O (Rechn. für $11H^2O$ = 3,66). Vergl. h. SCHEERER.

		f.	RICHTER.
5 K^2O	470	22,15	21,50
3 Fe^2O^3	480	22,57	22,75
12 SO^3	960	45,13	45,20
12 H^2O	216	10,15	10,52 (direct)
$5K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,12H^2O$	2126	100,00	100,00

		g.	RICHTER.
10 K^2O	940	21,34	20,86
6 Fe^2O^3	960	21,74	21,90
24 SO^3	1920	43,48	43,28
33 H^2O	594	13,44	13,85
$10K^2O,6Fe^2O^3,24SO^3,33H^2O$	4414	100,00	99,89

h. $5K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,18H^2O$. — Man fügt zu der wässrigen Lösung des Kalieisenalauns so lange Kali, bis der Niederschlag anfängt, sich nicht wieder zu lösen, oder besser noch weniger Kali, so daß viel Eisenalaun unzersetzt bleibt, und läßt die dunkle Flüssigkeit freiwillig verdunsten. — Gelbbraune, durchsichtige, zu Tafeln verkürzte, regelmäßig sechsseitige Säulen. MAUS (*Pogg.* 11, 78). MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 11; *J. B.* 1856, 397). — Stellt einen künstlichen Turmalin dar. HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 11, 393; *J. B.* 1853, 399). — Verliert beim Erwärmen (zwischen 200 und 300°, MARIGNAC) das Krystallwasser unter Beibehaltung der Form. — Löst sich in 6 Th. kaltem Wasser. Diese Lösung zersetzt sich, außer bei Gegenwart von Eisenalaun, bald in niederfallendes basisch-schwefelsaures Eisenoxyd (Salz δ, III, 345) und gelöst bleibenden Eisenalaun. MAUS. — Dasselbe Salz wurde gelegentlich bei der Bereitung des Eisenalauns erhalten: 1. Aus der Lösung von 78 Th. Eisenoxyd, 147 Th. Vitriolöl und 87,2 Th. schwefels. Kali setzen sich, zum Theil noch während des Abdampfens, dunkelbraune Krystallrinden ab, vor dem Glühen unter rothbrauner Färbung das Wasser, beim Weißglühen Schwefelsäure entwickelnd, während Eisenoxyd mit schwefels. Kali bleibt. Das Salz löst sich in 12,5 Th. Wasser von 10°, aber beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Salz b und in eine rothbraune Lösung, bei deren Verdunsten zuerst Salz h, dann Eisenalaun anschießt. ANTHON (*Repert.* 76, 361). — 2. Fügt man die kochende Lösung des schwefels. Kalis zu einer zu concentrirten des schwefels. Eisenoxyds, so entsteht ein geringer grüngelber krystallischer Niederschlag von der unten folgenden Zusammensetzung, der aber bei mehrtägigem Stehen unter Bildung von Eisenalaun wieder verschwindet. Auch wenn man den krystallisirten Eisenalaun in wenig heißem Wasser löst, setzt sich zuerst das grüngelbe Salz ab. W. RICHTER (*N. Br. Arch.* 23, 316). Bei freiwilligem Verdunsten einer concentrirten Eisenalaunlösung bildet sich dasselbe Salz. SCHEERER u. R. RICHTER.

	Berechn. nach	MARIGNAC.	MAUS.	ANTHON.	W. RICHTER.	R. RICHTER.	MARIGNAC.
5 K^2O	470	21,08	23,1	20,5	22,2	20,48	20,95
3 Fe^2O^3	480	21,48	20,8	21,2	21,5	21,06	21,55
12 SO^3	960	42,95	41,7	42,6	42,1	41,89	42,81
18 H^2O	324	14,49	14,4	15,4	14,2	16,57	14,84
$5K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3,18H^2O$	2234	100,00	100,0	99,7	100,0	100,00	100,15

MAUS giebt die Zusammensetzung $2K^2O,Fe^2O^3,4SO^3,6H^2O$, SCHEERER dieselbe wie MARIGNAC, nur mit 21 At. H^2O, RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie*) dieselbe mit 20 At. H^2O.

i. $2K^2O,3Fe^2O^3,8SO^3,22H^2O$. — Fügt man kohlens. Kali zu wässrigem gesättigt-schwefels. Eisenoxyd, so lange sich der Niederschlag wieder auflöst und versetzt die dunkelbraune Flüssigkeit mit viel Weingeist, so entsteht ein hellrothgelber Niederschlag, mit Weingeist zu waschen. Löst sich im feuchten Zustande in Wasser, welche Lösung beim Stehen, schneller

beim Kochen hellgelben Ocker absetzt und dabei ihre Farbe meist verliert. Der getrocknete Niederschlag läßt beim Auflösen basisch-schwefels. Eisenoxyd zurück. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329).

			SOUBEIRAN.
2 K^2O	188	11,03	11,4
3 Fe^2O^3	480	28,17	26,6
8 SO^3	640	37,56	37,0
22 H^2O	396	23,24	24,0
$2K^2O,3Fe^2O^3,8SO^3,22H^2O$	1704	100,00	99,0

k. *Neutrales.* — *Wasserfreies.* — Beim Erhitzen von 1 Th. fein gepulvertem Blutlaugensalz mit 9 Th. conc. Schwefelsäure entsteht unter Kohlenoxydentwicklung eine weiße Masse, die sich dann klar löst und hierauf weiße, perlglänzende Blättchen ausscheidet. GRIMM u. RAMDOHR (*Ann. Pharm.* 98, 127; *J. B.* 1856, 438).

		Blättchen.	GRIMM u. RAMDOHR.
K^2O	94	9,6	8,54
2 Fe^2O^3	320	32,8	30,10
7 SO^3	560	57,4	61,70
$K^2.O^2.SO^2,2(Fe^2.O^6.[SO^2]^3)$	954	99,8	100,34

l. *Kali-Eisenalaun.* — Man löst ein Gemisch von 1 At. Eisenoxyd mit 3 Th. Vitriolöl in heißem Wasser und fügt dazu 1 At. schwefels. Kali; oder man oxydirt 2 At. krystallisirten Eisenvitriol, mit 1 At. Vitriolöl versetzt, in der Siedhitze durch Salpetersäure, und fügt 1 At. schwefels. Kali hinzu; oder man mengt nach HEINTZ 10 Th. gepulverten krystallisirten Eisenvitriol mit 4 Th. Salpeter und 5 Th. Vitriolöl, erwärmt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, löst in der vierfachen Wassermenge von 80° und filtrirt. Bei längerem Hinstellen der concentrirten Lösung bei 0° oder etwas darüber schießt der Alaun an; indem man öfters die erhaltenen Krystalle herausnimmt, und nach einigem Abdampfen der Flüssigkeit wieder hineinbringt, erhält man sie sehr groß. Die Mutterlauge, mit etwas Schwefelsäure versetzt und abgedampft, scheidet ein weißes körniges Pulver oder eine Krystallrinde ab, Eisenalaun mit nur 8,5 bis 9 Proc. (3 At.) Krystallwasser, welcher, schnell mit kaltem Wasser gewaschen und in warmem gelöst, noch Oktaeder liefert. Die übrige Mutterlauge, noch weiter abgedampft, bis eine mit Flüssigkeit gemengte Salzmasse bleibt, dann wieder schnell gewaschen, läßt Alaun mit nur 2,9 bis 3,3 Proc. (1 At.) Wasser. Der käufliche Eisenalaun hält viel Thonerde. W. HEINTZ (*Pogg.* 55, 331). — Regelmäßige Oktaeder. Blaßviolett. RICHTER. HEINTZ. GMELIN. Nach Anderen farblos.

Der Eisenalaun bedeckt sich an der Luft langsam mit weißem Pulver. W. RICHTER. Er schmilzt in seinem Krystallwasser und geht unter Verlust desselben in eine gelbweiße schwammige Masse über. Verliert bei heftigem Glühen unter Schmelzung 24,4 Proc. Schwefelsäure und läßt ein Gemenge von 15,1 Proc. Eisenoxyd und 17 Proc. schwefelsaurem Kali. W. RICHTER (*Repert.* 76, 361). Durch die Wärme wird der Alaun in das Salz h, in schwefels. Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zersetzt. $5(K^2.O^2.SO^2,Fe^2.O^6[SO^2]^3) = 2(Fe^2.O^6.[SO^2]^3) + 5K^2O,3Fe^2O^3,12SO^3 + 2SO^3$. Trocknet man daher gepulverten Eisenalaun zwischen 60 und 100° über Vitriolöl, so wird er erst feucht und läßt dann ein braungelbes Pulver, welches, mit Wasser behandelt, wohl noch einige Oktaeder liefert, doch sind diese wahrscheinlich wiedererzeugter Alaun. HEINTZ. Auch beim Auflösen des Alauns in wenig heißem Wasser setzt sich zuerst grüngelbes Salz h ab, welches sich dann wieder zu Alaun auflöst. RICHTER. — Der Eisenalaun löst sich in 5 Th. Wasser von 12°,5. ANTHON. Dabei ent-

zieht das Wasser dem Eisenoxyd Säure unter Bildung eines basischen Salzes. Daher ist die Lösung in Wasser braun, die in verdünnter Schwefelsäure farblos. H. ROSE (*Pogg.* 94, 459; *J. B.* 1855, 404).

			ANTHON.	W. RICHTER.
K^2O	94	9,35	9,2	10,3
Fe^2O^3	160	15,90	15,1	14,9
4 SO	320	31,81	32,2	30,9
24 H^2O	432	42,94	43,5	43,5
$K^2.O^2.SO^2,Fe^2.O^6.(SO^2)^3,24H^2O$	1006	100,00	100,0	99,6

K. *Selensaures Eisenoxydul-Kali.* — a. $K^2.O^2.SeO^2,Fe.O^2.SeO^2,2H^2O$? — Aus heißer Lösung erhielt TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 49) einmal kleine, wahrscheinlich triklinische Krystalle, anscheinend mit dem entsprechenden Mangansalz isomorph. — b. $K^2.O^2.SeO^2,Fe.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Man löst Eisenspath in wässriger Selensäure, fügt selens. Kali hinzu und verdunstet im Vacuum neben Schwefelsäure. Große, hellgrüne, durchsichtige, monokline Combinationen, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. Außerdem ∞P, ∞P$\grave{\infty}$; das Klinodoma P$\grave{\infty}$ und das Klinopinakoid ∞P$\grave{\infty}$, ersteres oft ansehnlich entwickelt; das Hemiorthodoma 2P∞, ebenfalls oft stark hervortretend, und die Hemipyramide P. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°39′; 0P : P$\grave{\infty}$ = 154°7′; 0P : ∞P = 101°32′; 0P : 2P∞ = *116°59′; ∞P : P$\grave{\infty}$ = 94°30′. Die Messungen nicht absolut genau. Die frischen Krystalle spiegeln stark, aber werden bald matt, indem sie sich mit einem wasserärmeren Salze überziehen. In Wasser leicht löslich; die Lösung zersetzt sich beim Stehen ziemlich bedeutend, wird beim Erwärmen milchig und scheidet reichlichen gelbweißen Niederschlag von basischem Salz ab. TOPSÖE.

L. *Eisenchlorür-Chlorkalium.* $2KCl,FeCl^2,2H^2O$. — Die conc. Lösung der beiden Chlormetalle liefert beim Vermischen und Erkälten oder gelinden Abdampfen blaugrüne, wasserhaltende Krystalle. BERZELIUS. — Aus einer kochend gesättigten Lösung von 3 Th. Chlorkalium und 4 Th. Eisenchlorür setzen sich monoklinische Krystalle ab. Von prismatischem Habitus durch Vorwalten des Klinodomas P$\grave{\infty}$ und der Basis 0P; außerdem erscheinen ∞P, ∞P∞, das Hemiorthodoma ½P∞ und sehr untergeordnet die Hemipyramide P. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *128°5′; ∞P : ∞P∞ = 154°2′; 0P : ∞P∞ = *104°6′; ∞P∞ : ½P∞ = 116°14′; 0P : ½P∞ = 139°0′; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = *109°5′; P : ∞P = 145°9′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 16′ ab. Bisweilen ist aber auch die Zone der Hauptaxe (∞P, ∞P∞) am stärksten entwickelt. Die Flächen des Klinodomas gestreift parallel der Klinodiagonale. Spaltbar unvollkommen nach ½P∞. SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 1850, 475; *J. B.* 1850, 327).

M. *Eisenchlorid-Chlorkalium.* — Die Lösung des Chlorkaliums in überschüssigem Eisenchlorid liefert beim Verdunsten unter einer Glocke neben Vitriolöl kleine gelbrothe Krystalle des monoklinischen Systems. Wenig Wasser entzieht ihnen das Chloreisen, während Krystalle von Chlorkalium bleiben. In mehr Wasser löst sich alles, beim Verdunsten entstehen zuerst farblose Krystalle von Chlorkalium, dann gefärbte von Chloreisenkalium, bei dieser Concentration lösen sich die Chlorkaliumkrystalle ohne alles Erwärmen oder Umrühren wieder auf, um in Krystalle von Chloreisenkalium überzugehen. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 483).

			Fritzsche.
4 KCl	298	45,22	44,72
2 Fe	112	17,00	17,17
6 Cl	213	32,32	31,39
2 H^2O	36	5,46	
$4KCl,Fe^2Cl^6,2H^2O$	659	100,00	

N. *Eisenfluorür-Fluorkalium.* KF,FeF. — Fällt beim Vermischen des Fluorkaliums mit schwefels. Eisenoxydul nieder. Sehr blaßgrüne, körnige, wenig in Wasser lösliche Krystalle. Berzelius.

O. *Eisenfluorid-Fluorkalium.* — a. $4KF,Fe^2F^6,H^2O$. — 1. Man tropft Fluorkalium in überschüssiges Eisenfluorid. Berzelius (*Pogg.* 4, 129). Nicklès (*J. Pharm.* [4] 7, 15). — 2. Aus Eisenchlorid und Fluorkalium. Nicklès. Versetzt man eine titrirte Lösung von Fluorkalium mit bernsteins. Ammoniak und läßt eine ebenfalls titrirte Eisenchloridlösung zufließen, so erhält man erst wenn alles Fluor als Kaliumeisenfluorid gefällt ist, einen braunen Niederschlag. Guyot (*Compt. rend.* 71, 274). — 3. Aus Rhodankalium und Ammonium-Eisenfluorid. Nicklès. — Kleine, farblose, etwas in Wasser, besonders in heißem, lösliche Krystalle. Berzelius. Verhält sich gegen Blei- und Wismuthsalze wie die Ammoniumverbindung (III, 378). — Ammoniak fällt aus der Lösung Eisenoxydhydrat; Ferrocyankalium giebt eine violette Fällung, wenn kein Ueberschuß von Fluorkalium vorhanden. Rhodankalium giebt erst nach Entfernung des Fluorkaliums durch eine weingeistige Lösung von Fluorsilicium rothe Färbung. Nicklès. — b. $6KF,Fe^2F^6$. — Man tropft wässriges Eisenfluorid in überschüssiges Fluorkalium. Von denselben Eigenschaften wie a. Berzelius.

			Berzelius.	Nicklès.		
	a.		1.	1.	2.	3.
4 K	156	32,77	33,88	33,19		
2 Fe	112	23,53	24,06	24,12	23,99	24,19
10 F	190	39,92		36,64	38,78	38,27
H^2O	18	3,78				
$4KF,Fe^2F^6,H^2O$	476	100,00				

Nach Berzelius ist das Salz wasserfrei.

P. *Stickoxyd-Schwefeleisenkalium.* — *Nitroschwefeleisensaures Schwefelkalium. Nitrosvafveljernkalium.* — Man setzt zu der kochenden Lösung von Stickoxyd-Schwefeleisen (III, 372) allmählich Aetzkali, wodurch sich bei fortgesetztem Kochen rothes Eisenoxydhydrat abscheidet, filtrirt, dampft ab und läßt die Flüssigkeit über Schwefelsäure (und Aetzkalk, Rosenberg) stehen. Porzczinsky. — Nach Porzczinsky findet während des Kochens mit Kalilauge keine Ammoniakentwicklung statt, falls man nicht bei stürmischem Kochen einen sehr großen Ueberschuß von Kalilauge anwendet; nach Roussin und nach Rosenberg, welch Letzterer zahlreiche Versuche in dieser Beziehung anstellte, tritt bei so gelinder Wärme, daß keine Gasentwicklung stattfindet, auch keine Reaction ein; schon bei gelindem Kochen und allmählichem Zusatz von Kalilauge entwickelt sich unter starkem Schäumen Ammoniak, wie besonders festgestellt wurde. — Schöne, schwarze, klinorhombische, Porzczinsky, triklinische, tafelförmige, sehr unregelmäßig ausgebildete Krystalle. Rosenberg. — An der Luft äußerst zersetzbar, so daß die Krystalle sogleich (nach einer Stunde) sich mit einer Schicht Eisenoxyd bedecken. Sie verlieren bei 100° 16,5 Proc. Wasser, bei stärkerem Erhitzen (bei 120°, Rosenberg) erfolgt ziemlich heftige Explosion. Porzczinsky. Nur im Wasserstoffstrom erhält man bei

100° ein constantes Gewicht; bei Anwendung von Kohlensäure entweicht viel Schwefelwasserstoff. Die Zersetzung an der Luft, wobei schwacher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, scheint daher durch Kohlensäure bewirkt zu werden. ROSENBERG. — Löslich in etwa 1 Th. Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether. PORZCZINSKY. ROSENBERG. Die wässrige Lösung ist intensiv gelbroth und reagirt schwach alkalisch. Sie zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und schwarzbrauner Färbung. Selten erreicht man vollständige Krystallisation, indem das gelöste Salz sich theilweise zu einem schwarzen Pulver zersetzt. Gegenwart von Kali scheint die Krystallbildung zu erleichtern. ROSENBERG. — PORZCZINSKY krystallisirt sein Salz mehrmals aus Wasser um. Nach ROSENBERG gelingt das Umkrystallisiren weder aus Wasser, noch aus Weingeist. — Die Lösung wird durch Alkalien nicht verändert. PORZCZINSKY. ROSENBERG. Concentrirte Säuren im Ueberschuß zugesetzt, zersetzen völlig. Werden ganz verdünnte Säuren allmählich zugesetzt, so entwickelt sich wenig Schwefelwasserstoff, das Gemisch wird dunkelbraun und giebt nach dem Abdampfen und Erkalten Krystalle von Stickoxyd-Schwefeleisen. Gleichzeitig scheidet sich Eisenoxydhydrat ab. Ebenso verhält sich Kohlensäure. PORZCZINSKY. Nach ROSENBERG geben schon sehr verdünnte Säuren eine dicke, gelbrothe, in Wasser nach und nach lösliche Fällung (von Stickoxyd-Schwefeleisen b? s. III, 374) unter langsamer, aber ziemlich reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung. Bei geringem Ueberschuß von Säure wird die Flüssigkeit farblos, während der Niederschlag dunkler und beim Kochen des Gemisches schwarz wird. ROSENBERG. Wird die Säure auf ein Mal bis zur Neutralisation zugesetzt und die Flüssigkeit gleichzeitig erwärmt, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, es fällt ein kaffeebrauner, bei fortgesetztem Kochen schwarzer Niederschlag, welcher sich allmählich unter Zersetzung in Wasser löst; auch in Weingeist und Aether ist er theilweise löslich. Der kaffeebraune Niederschlag wiederholt mit Schwefelalkalien versetzt, löst sich vollkommen und bildet das ursprüngliche Salz (Stickoxyd-Schwefeleisen a?). PORZCZINSKY. — Die oben erwähnte gelbrothe Fällung löst sich nach ROSENBERG in Schwefelammonium, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und mit Weingeist ausgezogen, giebt eine schwarze Lösung, welche Krystalle abscheidet. Diese sind in Aether äußerst leicht löslich und von der Form des Stickoxyd-Schwefeleisens. — Versetzt man die kochende Lösung von Stickoxyd-Schwefeleisenkalium mit Schwefelsäure (Salz- und Salpetersäure wirken leicht vollkommen zersetzend), so entwickelt sich äußerst heftig Schwefelwasserstoff, es setzt sich eine sehr geringe schwarze Fällung ab und die rothe Flüssigkeit wird schwarzbraun. Nach Zusatz der Säure bis zur deutlich sauren Reaction, wo die Säure keine weitere Veränderung erzeugt, und nach dem Filtriren giebt die schwarze Flüssigkeit schon beim Erkalten schwarze, glänzende, prismatische Nadeln, die zwar nicht in ihrer Form, wohl aber in den Eigenschaften mit Stickoxyd-Schwefeleisen a stimmen. — Das während der Reaction sich in geringer Menge abscheidende schwarze Pulver scheint dem Stickoxyd-Schwefeleisen c ROUSSIN's sehr ähnlich. Jedoch konnte es nicht in krystallisches Stickoxyd-Schwefeleisennatrium b (III, 393) verwandelt werden. — Die Lösung des Stickoxyd-Schwefeleisenkaliums wird durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffammonium, Ferrocyankalium, Rhodankalium und Gerbsäure nicht verändert. Ferridcyankalium zersetzt das Salz unter Stickoxydentwicklung. Gegen Chlor und Jod verhält sie sich wie Stickoxyd-Schwefeleisen a. S. III, 373. — Metallsalze wirken zersetzend, entweder so, daß Schwefelmetall gefällt wird und Stickoxyd sich entwickelt (so schwefels. Kupferoxyd), oder sie bilden neue Salze, in welchen das Kalium durch andere Metalle ersetzt ist. So verhalten sich essigs. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd; bei schwefels. Zinkoxyd und salpeters. Wismuthoxyd finden sich im Filtrate Spuren von Eisen; die durch Quecksilberchlorid erzeugte Fällung zersetzt sich leicht unter Stickoxydentwicklung; auch dichroms. Kali giebt eine schwarze Fällung ohne Stickoxydentwicklung und ein eisenfreies Filtrat. ROSENBERG.

	Bei 100°.		Porczinsky.
2 Fe	112	27,58	28,42
3 S	96	23,64	21,41
2 K	78	19,21	18,39
4 NO	120	29,55	30,08
	406	100,00	98,20

			Rosenberg. Mittel.	Porczinsky.
8 Fe	448	23,20	23,50	23,73
9 S	288	14,91	14,68	17,87
8 K	312	16,21	16,70	15,35
18 NO	540	27,97	27,30	25,12
19 H^2O	342	17,71	17,28	16,50
	1930	100,00	99,46	98,57

Eisen und Natrium.

Ueber *Eisennatrium* s. III, 379, beim Eisenkalium.

A. *Eisenoxydnatron.* — 160 Th. (1 At.) Eisenoxyd mit überschüssigem geglühtem kohlens. Natron gemengt, treiben beim Glühen 47,56 (wenig über 1 At.) Kohlensäure aus, ein strengflüssiges Gemisch bildend. Dieses ist nach dem Erkalten leberbraun, von fettglänzendem muschligem Bruche, wird an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure rothbraun und matt, tritt an kaltes oder heißes Wasser ätzendes Natron (nebst dem überschüssigem kohlens.) ab, während natronfreies Eisenoxyd bleibt. Leicht in verdünnter Salzsäure löslich, wobei etwas Magneteisen zurückzubleiben pflegt. Gr. Schaffgotsch (*Pogg.* 43, 117). Wie Eisenoxydkali. Mitscherlich. Das so dargestellte ist gelb, von den Eigenschaften des Eisenoxydkalis. Hält 27,28 Proc. Na^2O, 72,72 Fe^2O^3 (Rechn. für Na^2O,Fe^2O^3 = 27,92, 72,08). Salm-Horstmar.

B. *Eisensaures Natron.* — Wie eisens. Kali; wird aber nicht durch überschüssiges Natron gefällt. Fremy.

C. *Kohlensaures Eisenoxydnatron.* — Wie kohlens. Eisenoxydkali.

D. Mit *Borax* giebt Eisenoxyd auf der Kohle in der inneren Flamme ein dunkel flaschengrünes und bei noch vollständigerer Reduction zu Oxydul ein helleres blaugrünes Glas, welches sich bei wenig Eisen nach dem Erkalten farblos zeigt. Die Reduction wird durch Zusatz von Zinn beschleunigt. In der äußeren Flamme entsteht ein gelbrothes Glas, welches beim Erkalten gelb, dann bei weniger Oxyd farblos wird, bei mehr gelb bleibt. Berzelius. — Ueber gewässertes bors. Eisenoxyd-Natron s. Eisen und Bor (III, 321). — Das *Phosphorsalz* verhält sich gleich dem Borax. Berzelius.

E. *Pyrophosphorsaures Eisenoxydulnatron.* — Nur in Lösung bekannt. Wird an der Luft roth und giebt einen Niederschlag. Schwefelwasserstoff färbt es braun, Schwefelammonium fällt es vollständig. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 315; *J. B.* 1847 u. 1848, 353).

F. *Pyrophosphorsaures Eisenoxydnatron.* — Durch Kochen von pyrophosphors. Eisenoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphors. Natron, Filtriren und Fällen mit Weingeist. Fleitmann u. Henneberg (*Ann. Pharm.* 65, 390). Farblos und leicht löslich. Die Lösung kann zur Syrupsdicke eingedampft werden, ohne sich zu trüben, wird aber dabei wie das Thonerdesalz theilweise zersetzt. Bei freiwilliger Verdunstung zeigt sich selbst nach einem Monate keine Trübung oder Färbung. Persoz. — Läßt sich nach Rieckher (*N. Jahrb. Pharm.* 23, 1; *J. B.* 1865, 263) nicht krystallisch erhalten. Versetzt man eine Lösung von pyrophosphors. Natron mit Eisenchlorid, so löst sich der gebildete Niederschlag wieder auf, bis auf 3 At. pyrophosphors. Natron 1 At. Eisenchlorid verbraucht ist: $6(Na^4.O^4.P^2O^3) + 2Fe^2Cl^6 = 3(Na^4.O^4.P^2O^3),Fe^4.O^{12}(P^2O^3)^3 + 12NaCl$. Gladstone (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 435; *Chem. Centr.* 1868, 277). — Milck (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 4, 54; *J. B.*

1865, 263) fällt 13 Th. Eisenchloridlösung von 1,44 spec. Gew., mit 78 Th. Wasser verdünnt, durch eine Lösung von 6 Th. pyrophosphors. Natron in 120 Th. Wasser, digerirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in der Wärme mit 4 Th. pyrophosphors. Natron und 30 Th. Wasser, verdampft die klare Lösung bei etwa 70° zum dünnen Syrup und läßt bei gewöhnlicher Temperatur auf Tellern zur Trockne verdunsten. Das Salz bildet dann harte gelbliche Schuppen, langsam, aber vollständig in Wasser löslich. — Durch Fällen der concentrirten Lösung mit 4 Maß 95-proc. Weingeist wird das Salz als käsiger Niederschlag erhalten. Milck. Die Lösung ist farblos, Persoz, sie ist grünlichgelb, bei auffallendem Lichte röthlich und von schwach saurer Reaction. Milck. — Von Schwefelwasserstoff wird sie catechubraun gefärbt, ohne Ausscheidung von Schwefel. Schwefelammonium giebt eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit einen Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit grünlichbrauner Farbe löst. Persoz. Milck. — Chlornatrium scheidet aus der Salzlösung das Salz wieder ab, Eisenchlorid fällt pyrophosphors. Eisenoxyd, Säuren fällen weißes phosphors. Eisenoxyd, Rhodankalium giebt eine weiße, im Ueberschuß des Eisensalzes lösliche Gallerte. — Durch Ammoniak nimmt die selbst sehr verdünnte Lösung eine röthliche Färbung an, läßt sich dann bei Siedhitze verdampfen, scheidet aber beim Erkalten einen rothen Niederschlag ab, welcher, in Ammoniak gelöst, beim Verdunsten oder Fällen mit Weingeist ein leicht lösliches Ammoniaktripelsalz liefert. Milck. — Die Lösung des pyrophosphors. Eisenoxydnatrons wird nicht gefällt durch kohlens. Ammoniak, halb-gesättigte kohlens. Alkalien, Rhodankalium, phosphors. Natron, essigs. und bernsteins. Alkalien. Frisch gefällter kohlens. Baryt scheidet kein Eisenoxyd aus derselben. Sie wird nicht durch metallisches Eisen, wohl aber unter Bildung eines weißen Niederschlages durch Zinnchlorür reducirt. Rieckher.

	Bei 100°.		Fleitmann u. Henneberg.
4 Na^2O	248	17,67	
2 Fe^2O^3	320	22,79	22,42
5 P^2O^5	710	50,57	51,12
7 H^2O	126	8,97	9,19
$2(Na^4.O^4.P^2O^3),Fe^4.O^{12}.(P^2O^3)^3,7H^2O$	1404	100,00	

Auch nach Persoz hält die Lösung $2(Na^4.O^4.P^2O^3).Fe^4O^{12}.(P^2O^3)^3$, nach Gladstone $3(Na^4.O^4.P^2O^3).Fe^4.O^{12},P^2O^3)^3$. Nach Milck ist das lufttrockne Salz $2(Na^4.O^4.P^2O^3)$, $Fe^4.O^{12}.(P^2O^3)^3,20H^2O$.

G. *Schwefel-Eisennatrium.* — Man schmelzt 2 Th. Schwefelkies mit 1 Th. kohlens. Natron, oder Schwefelantimon mit kohlens. Natron, Kohle und Eisen. — Dunkelgelb, giebt mit Wasser einen schwarzen Teig. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 31, 170). — Man schmelzt 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. trockne Soda und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluß. Die erkaltete, dunkel spangrüne hygroskopische Masse giebt mit Wasser übergossen (welches schwefels. Natron und Mehrfach-Schwefelnatrium löst) ein durchaus gleichmäßiges, aus lauter mikroskopischen Krystallnadeln bestehendes, dunkelrothbraunes Pulver, unter dem Polirstahl zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlichrother Farbe zusammendrückbar. 1 Th. Eisen giebt etwas mehr als 3 Th. ausgewaschenes, neben Schwefelsäure getrocknetes Pulver (Rechn. 3,2). Verliert, an der Luft auf 100° erhitzt, nicht alles Wasser und unterliegt bei dieser Temperatur keiner weiteren Zersetzung. Entzündet sich bei 120° an der Luft und verglimmt unter Auftreten von schwefliger Säure. In Kohlensäure

erhitzt, verliert das Salz alles Wasser, doch bilden sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff und kohlens. Natron. Im Wasserstoffstrome erhitzt, verliert die Verbindung etwas mehr als $\frac{1}{4}$ ihres Schwefels, wahrscheinlich in Folge einer Wechselwirkung zwischen einem Theil des Wassers und dem Schwefelnatrium. Der geschmolzene Rückstand ist nach dem Erkalten dunkelgrün, bronceglänzend, in Wasser zu einer dunkel schwarzgrünen trüben Flüssigkeit theilweise löslich. — Selbst stark verdünnte Salzsäure zersetzt die Verbindung sofort unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel. — Versetzt man die in Wasser vertheilte Verbindung mit salpeters. Silberlösung, so verschwindet das Silber schnell aus der Lösung, bis auf 1 At. Schwefel-Eisennatrium 4 At. salpeters. Silber verbraucht sind. Dabei tritt alles Natrium und die Hälfte des Eisens als salpeters. Salz in Lösung und zwar das Eisen als Oxydulsalz. Der unlösliche krystallische Rückstand hält 1 At. Eisen und 4 At. Silber. Ganz ähnlich verhält sich das Schwefel-Eisennatrium gegen überschüssiges Chlorkadmium.

Die rationelle Zusammensetzung ist daher wohl $Na^2\overset{II}{Fe}.S^4.\overset{IV}{Fe}$. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 302; *Chem. Centr.* 1870, 103).

	Neben Schwefelsäure.		SCHNEIDER.
2 Na	46	12,85	12,43
2 Fe	112	31,28	31,07
4 S	128	35,76	35,44
4 H^2O	72	20,11	19,58
$Na^2Fe.S^4.Fe,4H^2O$	358	100,00	98,52

Der Verlust rührt wahrscheinlich von dem nicht zu vermeidenden Gehalt an unterschwefligs. Salz (Natron-Eisenoxydul) her. SCHNEIDER.

H. *Schwefelsaures Eisenoxydulnatron.* — Krystallisirt leicht bei 35° oder darüber. Bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunstet, setzt die gemischte Lösung die einzelnen Salze ab. Blaßgrüne, kleine monoklinische Tafeln, in denen 0P vorherrscht. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P und ∞P2; außerdem treten auf das Hemiorthodoma P∞ und das Klinodoma $\frac{1}{2}P\grave{\infty}$. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *74°0′; ∞P2 : ∞P2 (an den Enden der Klinodiagonale) = 112°52′; 0P : ∞P = *96°16′; 0P : ∞P2 = 98°41′; 0P : $\frac{1}{2}P\grave{\infty}$ = 146°39′; 0P : P∞ = 49°57′; P∞ : ∞P2 = *122°. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 21′ ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 9, 25; *J. B.* 1856, 397).

			MARIGNAC.
$Na^2.O^2.SO^2$	142	38,83	38,72
FeO	72	19,66	19,67
SO^3	80	21,85	
4 H^2O	72	19,66	
$Na^2.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,4H^2O$	366	100,00	

I. *Basisch-schwefelsaures Eisenoxydnatron.* — Durch Verwitterung von in Alaunschiefer eingesprengtem Schwefelkies gebildet. Derb, von erdigem Bruche und hellgelbem Pulver; gar nicht in Wasser, schwierig in Salzsäure löslich. TH. SCHEERER (*Pogg.* 45, 190). — Vergl. Jarosit (III, 384).

K. *Eisenchlorid-Chlornatrium.* — Wasserfreies Eisenchlorid giebt mit Chlornatrium eine bei 200° schmelzende und bei dieser Temperatur sehr dünnflüssige Verbindung. H. DEVILLE (*Compt. rend.* 43, 970; *J. B.* 1856, 398).

L. *Eisenfluorid-Fluornatrium.* — Conc. wässriges Eisenchlorid erzeugt in conc. Fluornatriumlösung einen weißen Niederschlag (Salz α) mit Ueberschuß von Natrium. Dieser löst sich im geringsten Ueberschuß von Eisenchlorid; versetzt man diese Lösung mit lauem Weingeist, so fallen gelbe

eisenoxydähnliche Flocken des Salzes β nieder. — Ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. In der Kälte fällen Bleisalze einen weißen Niederschlag, löslich in überschüssigem salpeters. Bleioxyd, unlöslich in Bleizucker und in Fluornatrium. Salpeters. Wismuthoxyd verhält sich wie salpeters. Bleioxyd. Salpeters. Quecksilberoxydul giebt einen weißen Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß beider Salze. Das Salz ist sehr löslich in wässrigem Eisenchlorid. Blutlaugensalz und Rhodankalium geben mit der neutralen Lösung keine Reaction, wohl aber auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 10, 14; vergl. *Revue des cours scientif.* 1868, 5, 396).

			NICKLÈS.	
			a.	β.
4 Na	92	22,33	25,29	18,68
2 Fe	112	27,19	24,86	30,18
10 F	190	46,12	45,37	44,09
H^2O	18	4,36		
$4NaF,Fe^2F^6,H^2O$	412	100,00		

In dem Salz war ein wenig Fluor durch Sauerstoff ersetzt. NICKLÈS.

M. *Stickoxyd-Schwefeleisennatrium.* — a. *Nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium. Nitrosvafveljernnatrium.* — Man kocht Stickoxyd-Schwefeleisen a einige Minuten mit Natronlauge, wobei reichlich Ammoniak entweicht und krystallisches Eisenoxydhydrat sich abscheidet. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit große, schwarze, wohl ausgebildete, wahrscheinlich reguläre Krystalle. ROUSSIN. Die Krystalle sind sehr hart und fast kubisch, obwohl sie triklinisch zu sein scheinen. ROSENBERG. — Leicht löslich in Wasser und Weingeist, vollständig unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt äußerst bitter. — Zersetzt sich bei etwa 120° unter Entwicklung von Stickoxyd und schwefliger Säure und läßt ein Gemenge von schwefels. Natron, Schwefelnatrium und Schwefeleisen. — Kali und Ammoniak (nicht Natron) scheiden aus der Lösung wohl ausgebildete Krystalle (desselben Salzes?). Gegen Chlor, Jod und Quecksilberoxyd verhält sich das Salz wie Stickoxyd-Schwefeleisen a. — Salpeters. Bleioxyd giebt einen röthlichen, in Kali löslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit bleibt schwach gefärbt. Quecksilberchlorid und schwefels. Kupferoxyd geben schwarze Niederschläge unter Stickoxydentwicklung. Schwefels. Zinkoxyd giebt einen braunen Niederschlag, der Zink, Eisen, Schwefel und Stickoxyd hält, beim Kochen nicht zersetzbar. Eisenchlorid erzeugt einen schwarzen, beim Kochen nicht zersetzbaren Niederschlag. Rothes Blutlaugensalz zerstört das Natriumsalz unter Stickoxydentwicklung und Bildung von Berlinerblau. Gelbes Blutlaugensalz, Gerbsäure und Schwefelammonium sind ohne Wirkung. Ueber die Einwirkung von Säuren s. Stickoxyd-Schwefeleisen b und c (III, 374) und Stickoxyd-Schwefeleisenkalium (III, 388).

			ROSENBERG.
8 Fe	448	23,68	24,01
9 S	288	15,22	14,59
18 NO	540	28,54	28,67
8 Na	184	9,73	9,77
24 H^2O	432	22,83	
$Fe^8Na^8S^9(NO)^{18},24H^2O$	1892	100,00	

ROUSSIN giebt, ohne Analysen mitzutheilen, die Formel $Fe^2Na^6S^6(NO)^2,(xH^2O?)$.

b. $Fe^2Na^2S^4(NO)^2,H^2O$? — *Nitrosulfure de fer et de sodium.* — Man löst Stickoxyd-Schwefeleisen (c) in wässrigem Schwefelnatrium, verdampft im Wasserbade zur Trockne, zieht mit Weingeist oder Aether aus, wobei ein Rückstand von überschüssigem Schwefelnatrium bleibt, und verdunstet zur Krystallisation. Am besten werden

die Krystalle nochmals in Wasser gelöst und die Lösung neben Schwefelsäure verdunstet. — Schwarze, metallglänzende, luftbeständige, oft mehrere Centimeter lange prismatische Nadeln. Zeigt große Neigung zur Krystallisation und zum Heraufkriechen an den Gefäßwänden. Die Lösung ist tiefroth. 0,05 Grm. färben schon deutlich 2 Liter Wasser. Fast in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In höchstem Grade zerfließlich in Aetherdampf. Gegen Chlor, Jod, Quecksilberchlorid und übermangans. Kali verhält sich das Salz wie Stickoxyd-Schwefeleisen (a). Verdünnte Säuren fällen aus seiner Lösung Stickoxyd-Schwefeleisen (c). Die Lösung mit Schwefelnatriumlösung und dann mit verdünnter Säure versetzt, scheidet Stickoxyd-Schwefeleisen (b) ab. — Mit Lösungen der Metallsalze werden gewöhnlich neue Verbindungen gebildet, in denen das Natrium durch andere Metalle ersetzt ist. Einige dieser neuen Verbindungen sind jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig, sondern zersetzen sich sogleich unter Stickoxydbildung, so die durch Silbersalze erzeugte. Andere sind beständiger, so die Blei-, Zink- und Kobaltsalze, welche Kochen vertragen und fast in jedem Verhältnisse in Weingeist und Aether löslich sind. — Gelbes und rothes Blutlaugensalz, Schwefelammonium, Kali und Gerbsäure sind ohne Wirkung auf die Lösung dieses Stickoxyd-Schwefeleisennatriums. Mit Cyankalium oder noch besser mit Cyanquecksilber bildet die Lösung Schwefelmetall und Nitroprussidnatrium. Roussin.

Eisen und Lithium.

Ein Doppelsalz von schwefels. Eisenoxydul mit schwefels. Lithion scheint nicht zu existiren. Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1848, 385).

Eisen und Cäsium.

Mit den schwefels. Salzen der Magnesiagruppe bildet das schwefels. Cäsiumoxyd Doppelsalze von dem gewöhnlichen Typus mit 6 At. Wasser. Bunsen u. Kirchhoff (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180). — So auch das schwefels. *Rubidiumoxyd.*

Eisen und Barium.

Durch Weißglühen eines Gemenges aus Eisen und Baryt, Strontian oder Kalk, mit oder ohne Kohle, gelang es Gay-Lussac u. Thénard nicht, eines der in diesen Erdalkalien enthaltenen Metalle mit dem Eisen zu verbinden. S. indeß Eisen und Calcium.

A. *Eisen-Barium.* — Lampadius (*Schw.* 15, 146) erhielt durch Weißglühen von 1 Th. Baryt mit 1 Eisenblech und 1/4 Th. Kohlenstaub ein Metall, welches an der Luft bald zu Baryt und Eisenoxyd zerfiel. — Clarke (*Gilb.* 62, 374) schmolz vor dem Knallgasgebläse 2 Th. Barium mit 1 Th. Eisen zu einem spröden, bleifarbigen Gemisch zusammen.

B. *Eisensaurer Baryt.* — Wässriges eisens. Kali giebt mit verdünnten überschüssigen Barytsalzen einen voluminösen, dunkel kermesinrothen Niederschlag, der sich ohne Aenderung der Farbe waschen und bei 100° trocknen läßt. D. Smith. Der frische Niederschlag ist cochenilleroth, der gewaschene und getrocknete rosenroth oder ziegelroth und hat aus der Luft etwas Kohlensäure angezogen. Wackenroder. Bei behutsamem Erhitzen verliert er Wasser und wird grün; bei stärkerem entwickelt er auch Sauerstoff unter Entfärbung. Vor dem Trocknen ist er durch Säuren zersetzbar, auch durch Kohlensäure; langsamer durch Schwefelsäure, als durch einige andere Säuren. D. Smith. Läßt sich einige Zeit unzersetzt mit Wasser kochen. Mineralsäuren zersetzen, aber verdünnte Essigsäure löst ihn mit rother Farbe. Fremy. — Er bleibt mit Schwefelsäure blaßroth gefärbt. Wackenroder.

	Bei 100°.		SMITH.
2 BaO	306	55,64	52,81
Fe^2O^3	160	29,09	31,20
3 O	48	8,72	
2 H^2O	36	6,55	6,33
$Ba.O^2.FeO^2,H^2O$	550	100,00	

C. *Schwefel-Eisenbarium.* — 10 Th. schwefels. Baryt, mit 10 Th. trocknem Eisenvitriol im Kohlentiegel weißgeglüht, geben 11,5 Th. Schwefelmetall, also 62,6 Proc. Schwefelbarium auf 37,4 Schwefeleisen haltend. Geschmolzen von dichtem Bruche, dunkelgrau, metallglänzend. BERTHIER.

Eisen und Calcium.

A. *Eisenoxydkalk.* — Eisenoxydhydrat, mit Aetzkalk feucht zusammengerieben und geglüht, bildet eine sehr unbeständige, matt ockergelbe Verbindung. SALM-HORSTMAR. — Fällt man die gemischten Lösungen von 1 At. Eisenchlorid und 4 At. Chlorcalcium durch überschüssiges Kali, so bildet sich ein gelblicher, allmählich (beim Sieden der Flüssigkeit sogleich) weiß werdender Niederschlag, der kein Kali hält. Bei mehr Chlorcalcium hält der Niederschlag unverbundenen Kalk, durch Zuckerlösung, welche den Eisenoxydkalk nicht auflöst, ausziehbar; bei mehr Eisenchlorid bleibt der Niederschlag durch unverbundenes Eisenoxydhydrat gefärbt. — Bleibt bei Luftabschluß weiß. Unlöslich in Wasser, wird nicht durch Kochen mit Kali, durch die schwächsten Säuren sogleich zersetzt. Läßt sich nicht unzersetzt trocknen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 5; *J. B.* 1851, 336).

	Trocken.		PELOUZE.
4 CaO	224	58,33	58
Fe^2O^3	160	41,67	42
$4CaO,Fe^2O^3$	384	100,00	100

Das Roheisen hält Calcium im nicht oxydirten Zustande. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 4, 69).

Wässriges eisens. Kali fällt nicht die Salze des Strontians, Kalks und der Bittererde. D. SMITH.

B. *Unterphosphorigsaurer Eisenoxydulkalk.* — Man kocht längere Zeit wässrigen unterphosphorigs. Kalk mit überschüssigem oxals. Eisenoxydul, läßt in einer verschlossenen Flasche erkalten, filtrirt schnell und verdunstet im Vacuum über Vitriolöl. — Grünliche Krystallrinden, welche beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Es enthält 31,37 Proc. unterphosphorigs. Kalk, 44,73 unterphosphorigs. Eisenoxydul und 23,90 Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 12, 294).

C. *Phosphorsaurer Thonerdekalk.* — *Calcoferrit.* — Monoklinisch? Spec. Gew. 2,52. Gelb bis zeisiggrün und weiß; von perlglänzendem Bruch und schwefelgelbem Strich. Hält 6 Proc. CaO, 3 Fe^2O^3, 4 P^2O^5, 19 H^2O, mit wenig Al^2O^3 statt Fe^2O^3, wenig MgO statt CaO. REISSIG u. BLUM (*Jahrb. Min.* 1858, 287).

D. *Kohlensaurer Eisenoxydulkalk.* — Der *Kalkspath* hält oft kohlens. Eisenoxydul von Spuren bis zu etwa 9 Proc. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 680. Varietäten von *Eisenspath* halten bis 20 Proc. kohlens. Kalk. Vergl. *Dana's Syst.* 690.

E. *Schwefel-Eisencalcium.* — Durch Weißglühen von 20 Th. krystallisirtem Gyps mit 20 Th. trocknem Eisenvitriol im Kohlentiegel erhält man 17,23 Th. Schwefelmetall als eine geschmolzene, blasige, weißgraue, schwach metallglänzende Masse. BERTHIER.

Flußspath schmilzt leicht mit schwefels. Eisenoxyd zusammen; aber gleich darauf zersetzt sich das Gemisch unter Entwicklung von Schwefelsäure. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 301).

Eisen und Magnesium.

A. *Eisen-Magnesium.* — Mit Oel befeuchtete Magnesia, vor dem Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht, schmilzt mit Eisen zu einem metallglänzenden, spröden, von der Feile angreifbaren Gemisch zusammen. CLARKE. — Eisen läßt sich für sich nicht mit Magnesium legiren. PARKINSON (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

B. *Eisenoxyd-Magnesia.* — a. *Wasserfreie.* — Natürlich als *Magnesioferrit.* — Beim Erhitzen eines Gemenges von stark geglühter Magnesia und Eisenoxyd in einem langsamen Chlorwasserstoffstrom erhält man (außer Periklas) glänzende schwarze Reguläroktaeder mit abgestumpften Kanten, welche durch siedende concentrirte Salpetersäure nicht angegriffen werden. Hält 20,8 Proc. MgO, 79 Fe^2O^3 (Rechn. für MgO,Fe^2O^3 20 und 80). DEVILLE (*Compt. rend.* 52, 1264; *J. B.* 1861, 7). — Der *Magnesioferrit* hat dasselbe Ansehen, das spec. Gew. 4,57 bis 4,61, Härte 6 bis 6,5. Er hält nach Abzug von etwa 1 Proc. Kupferoxyd und 2 Proc. Unlöslichem, $2MgO,3Fe^2O^3$ oder $3MgO,4Fe^2O^3$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 107, 451; *J. B.* 1859, 776).

b. *Gewässertes.* — *α.* $6MgO,Fe^2O^3,9H^2O$? — Man gießt die gemischten Lösungen von 1 At. Eisenoxydsalz und 6 At. Magnesiasalz in Kalilauge von 1,1 spec. Gew. und kocht einige Stunden, wodurch der anfangs braune Niederschlag weiß wird. Läßt sich ohne Farbenveränderung bei 120° trocknen. Wird beim Glühen rostbraun. — Zieht Kohlensäure aus der Luft an, färbt sich mit Schwefelammonium erst nach 24 Stunden grün und wird durch Ammoniak nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salmiaklösung wird er in Eisenoxyd und Chlormagnesium zersetzt. KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] 126, 36; *J. B.* 1863, 191). — *β.* $6MgO,Fe^2O^3,15H^2O$. — *Pyroaurit.* — Hexagonale, goldgelbe, halbdurchsichtige Tafeln. IGELSTRÖM (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Handl.* 1865, 22, 608).

Das Roheisen hält Magnesium im nicht oxydirten Zustande. FRESENIUS (*Anal. Zeitschr.* 4, 69).

C. *Kohlensaure Eisenoxydulmagnesia.* — Der *Magnesit* hält meist Eisenoxydul, von Spuren bis 16 Proc. vicariirend für die Magnesia. S. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 683. Varietäten von Eisenspath halten bis 16,4 Proc. kohlens. Magnesia, s. *Dana's Syst.* 690. — a. $Fe.O^2.CO,Mg.O^2.CO$. — Natürlich als *Pistomesit.* — Hexagonal. R : R = 107°18'. Rhomboedrisch spaltbar. Spec. Gew. 3,412 bis 3,417, BREITHAUPT; 3,427. ETTLING. Härte 3,5 bis 4. Analysen: STROMEYER (*Pogg.* 9, 170), FRITZSCHE (*das.* 70, 146), ETTLING (*Ann. Pharm.* 99, 204). — b. $Fe.O^2.CO,2(Mg.O^2.CO)$. — Natürlich als *Mesitit.* — Hexagonal. R : R = 107°14'. Rhomboedrisch spaltbar. Spec. Gew. 3,33 bis 3,36. Härte = 4 bis 4,5. Analysen: GIBBS (*Pogg.* 71, 566), FRITZSCHE (*das.* 70, 146), PATERA (*Haidinger's Ber.* 2, 296).

Durch Vermittelung der kohlens. Magnesia scheint das Eisenoxydhydrat etwas in Wasser löslich zu werden. BISCHOF (*J. pr. Chem.* 2, 70).

D. *Borsaure Eisenoxydmagnesia.* — Durch dreitägiges Weißglühen eines innigen Gemenges von 25 Th. Eisenoxyd, 20 Magnesia, 25 geschmolzener Borsäure und Digeriren der vollständig geschmolzenen und erkalteten Masse mit äußerst verdünnter Salzsäure erhält man als Rückstand schwarze Nadeln von 3,85 spec. Gew. und von braunem Pulver. In starker Salzsäure löslich. Die Lösung hält alles Eisen als Oxyd. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 53; *J. B.* 1851, 13).

			EBELMEN.
3 Fe^2O^3	480	55,81	55,95
6 MgO	240	27,91	27,10
2 B^2O^3	140	16,28	16,95
$3Fe^2O^3,6MgO,2B^2O^3$	860	100,00	100,00

Der *Eisenboracit* (Eisenstaßfurthit) ist Boracit, in dem die Hälfte der Magnesia durch Eisenoxydul ersetzt ist. HUYSSEN (*Jahrb. Min.* 1865, 329).

E. *Schwefelsaure Eisenoxydulmagnesia.* — Vergl. Eisenvitriol (III, 339). $Fe.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,14H^2O$. — Aus der gemischten Lösung von 1 At. Bittersalz mit mehr als 1 At. Eisenvitriol. Grünlichweiß. Spec. Gew. 1,733. Verliert beim Erhitzen 48,1 Proc. Wasser; hält 36,5 Proc. SO^4 (Rechn. 48,05 und 36,64). SCHIFF.

F. *Schwefelsaure Eisenoxydoxydul-Magnesia.* — Kommt natürlich als *Botryogen* vor. — Kleine, hyazinthrothe, monoklinische Säulen von 2,039 spec. Gew., Härte 2 bis 2,5. Von prismatischem Habitus, indem die Flächen ∞P und $\infty P\grave{2}$ am stärksten entwickelt sind; außerdem $0P$ und $^2/_3 P\grave{\infty}$ und andere sehr untergeordnete Flächen. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 119°56′; $0P : \infty P$ = 113°37′; $\infty P\grave{2} : \infty P\grave{2}$ = 98°16′; $^2/_3 P\grave{\infty} : {}^2/_3 P\grave{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = 141°. ∞P und $\infty P\grave{2}$ vertical gestreift. Spaltbar parallel ∞P. Analyse: GAHN u. BERZELIUS (*Afhandlingar* 1815, 4, 307; *Pogg.* 12, 491).

G. Gemischte schwefels. Doppelsalze von schwefels. Eisenoxydul und Magnesia mit schwefels. Ammoniumoxyd und Kali sind besonders von VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308) und SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 64; *J. B.* 1858, 8) untersucht.

a. $4([NH^4]^2.O^2.SO^2),3(Fe.O^2.SO^2),Mg.O^2.SO^2,24H^2O$. Gef. 49,7 Proc. SO^4, 78,4 Glühverlust (Rechn. 49 und 76,49, wobei vorausgesetzt ist, daß nur Eisenoxyd und schwefels. Magnesia zurückbleiben). Spec. Gew. 1,804. SCHIFF.

b. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,81 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,57 FeO, 5,41 MgO, 42,54 SO^3, 28,67 H^2O (Rechn. 13,83, 9,57, 5,32, 42,55, 28,73). VOHL. Spec. Gew. 1,779. SCHIFF.

c. $2(K^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 22,51 Proc. K^2O, 8,60 FeO, 4,86 MgO, 38,25 SO^3, 25,78 H^2O (Rechn. 22,49, 8,61, 4,78, 38,28, 25,74). VOHL.

H. *Kohlensaures Kalk-Magnesia-Eisenoxydul.* — Der *Dolomit* hält oft kohlens. Eisenoxydul von Spuren bis zu etwa 11 Proc. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 683. — Der *Ankerit* ist ein isomorphes Gemisch von den drei Salzen. Hexagonal. R : R = 106°12′, MOHS; 106°6′. ETTLING. Spec. Gew. 2,95 bis 3,1, Härte 3,5 bis 4. Analysen in *Dana's Syst.* 685.

Eisen und Cerium.

Kohlenstoff-Eisen-Cerium. — Durch Weißglühen von Ceroxyd und Eisenoxyd mit Kohle erhält man eine grüne, poröse, magnetische, sehr spröde, beim Feilen metallisch erscheinende Masse. GAHN.

Eisen und Beryllium.

A. *Eisen-Beryllium.* — Von H. DAVY erhalten 1. durch Weißglühen eines Gemenges von Beryllerde, Eisen und Kalium; 2. indem Er schwach angefeuchtete, in Wasserstoffgas eingeschlossene Beryllerde in den Kreis einer 1000 Doppelplatten starken Volta'schen Säule brachte, deren negativer Pol aus einem, durch die Elektricität in Fluß gerathenen Eisendrath bestand.

B. *Kohlenstoff-Eisen-Beryllium.* — Durch heftiges Weißglühen eines Gemenges aus Beryllerde, Eisen und Kienruß. — Weißer und weniger ductil als Eisen. Löst sich in Säuren zu Eisen- und Beryllerdesalz. STROMEYER.

C. *Schwefelsaures Beryllerde-Eisenoxydul.* — Gleiche At. schwefels. Beryllerde und Eisenvitriol, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und neben Schwefelsäure verdunstet, liefern zuerst hellblaue eisenoxydulreiche monoklinische (a), dann fast farblose beryllerdereiche (b), gleichfalls monoklinische Krystalle. KLATZO (*Ueber die Constit. der Beryllerde*, Dorpat 1868, 56; *J. B.* 1868, 204).

	a.		Klatzo.		b.		Klatzo.
2 FeO	144	11,52	12,05	FeO	72	7,41	7,47
3 BeO	76,2	6,10	5,73	3 BeO	76,2	7,84	7,63
5 SO^3	400	31,99	31,86	4 SO^3	320	32,91	33,23
35 H^2O	630	50,39		28 H^2O	504	51,84	
$2(Fe.O^2.SO^2),3(Be.O^2.SO^2),35H^2O$	1250,2	100,00		$Fe.O^2.SO^2,3(Be.O^2.SO^2),28H^2O$	972,2	100,00	

Eisen und Aluminium.

A. *Eisen-Aluminium.* — Von H. Davy wie das Eisenberyllium nach (2) dargestellt. Weißer als Eisen. Bedeckt sich in Wasser unter Aufbrausen mit einem weißen Pulver. Löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür und Chloraluminium. — Durch Ueberleiten von Chloraluminiumdampf über Eisen bei starker Hitze bildet sich fast reines Eisenchlorür und ein in langen Nadeln krystallisirendes, leicht schmelzbares Aluminiumeisen. Deville (*Compt. rend.* 39, 321; *J. B.* 1854, 334). — a. Fe^4Al. — Bei zweistündigem Weißglühen von 3 At. Chloraluminium, 40 At. Eisenfeile und 8 At. Kalk. Sehr hart, rostet in feuchter Luft, läßt sich schmieden und schweißen. Aus demselben Gemenge erhält man bei Zusatz von Kohlenpulver und Erhitzen im Essenfeuer eine ganz ähnliche Legirung. Calvert u. Johnson (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, 454; *J. B.* 1855, 327). — b. Fe^3Al^2. — In der bei letzterer Darstellung von (a) erhaltenen Schlacke aus Chlorcalcium und Kohle finden sich silberweiße Körner bis zur Größe einer Bohne. Sie sind sehr hart, rosten nicht an der Luft und kaum in salpetrigen Dämpfen. Verdünnte Schwefelsäure zieht das Eisen aus und läßt Aluminium mit allen seinen Eigenschaften. Calvert u. Johnson. — c. $FeAl^2$. — Beim Zusammenschmelzen von 10 Th. Aluminium, 5 Th. Eisenchlorür und 20 Th. Chlorkaliumnatrium. Der Regulus ist sehr krystallisch und läßt bei vorsichtigem Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure die Verbindung in eisenfarbigen, feinen sechsseitigen Prismen. In Salzsäure löslich. Natronlauge zieht das Aluminium aus. Daher nicht von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten. Wöhler u. Michel (*Ann. Pharm.* 115, 102; *J. B.* 1860, 131).

	a.		Calvert u. Johnson.		b.		Calvert u. Johnson.
4 Fe	224	89,1	88	3 Fe	168	75,46	75,45
Al	27,4	10,9	12	2 Al	54,8	24,54	24,55
Fe^4Al	251,4	100,0	100	Fe^3Al^2	222,8	100,00	100,00

B. *Thonerde-Eisenoxydul.* FeO,Al^2O^3. — Natürlich als *Hercynit.* — Durch Erhitzen eines Gemenges von 3,3 Th. Thonerde, 2,57 Th. Eisenoxyd und 2,5 Th. geschmolzener Borsäure im Porzellanofen erhält man eine braune Masse, deren ganze Oberfläche mit hellbraunen, durchsichtigen oder durchscheinenden, sich durchkreuzenden, mit gleichseitigen Dreiecken besetzten Blättern bedeckt ist. Letztere ritzen Quarz und sind dem Thonerde-Manganoxydul sehr ähnlich. Die braune Masse besteht aus bors. Thonerde-Eisenoxydul. Ebelmen (*Mém. prés. par div. savants à l'acad. des sc.* 13, 524). — Der Hercynit ist regulär, von 3,91 bis 3,95 spec. Gew. Härte 7,5 bis 8. Analyse: Quadrat (*Ann. Pharm.* 55, 357). — Varietäten von *Spinell* halten bis 14,8 Proc. Fe^2O^3 statt Al^2O^3, bis 24,6 FeO statt MgO.

C. *Thonerde-Eisenoxydhydrat.* — Frisch gefälltes Thonerdehydrat scheidet aus neutralen Eisenchloridlösungen von verschiedener Concentration langsam Eisenoxydhydrat ab, so daß schließlich eine farblose Lösung entsteht. Frisch gefälltes Eisen-

oxydhydrat löst sich nicht in verdünnter oder concentrirter Chloraluminiumlösung. Béchamp (*Ann. Chim. Phys.* [3] 57, 310, 313). S. auch schwefels. Thonerde-Eisenoxyd. — Der *Beauxit*, etwa $Fe^2O^3,3Al^2O^3,8H^2O$, ist grau bis braun, nierig oder erdig. Analysen: Berthier (*Ann. min.* 5, 133; 6, 531), Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 59, 309); s. auch v. Lill (*Jahrb. Min.* 1866, 457; *J. B.* 1866, 923).

D. *Kohlenstoff-Eisen-Aluminium.* — Durch heftiges Weißglühen eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohlenstoffeisen, Fe^4C. — Sehr spröde und weiß; giebt bei der Analyse 6,4 Proc. Thonerde. Liefert mit 15 Th. Stahl zusammengeschmolzen ein dem indischen Stahl ähnliches Gemisch. Faraday u. Stodart. — Das Roheisen hält Aluminium im nicht oxydirten Zustande. Fresenius (*Anal. Zeitschr.* 4, 69; *J. B.* 1865, 722).

E. *Phosphorsaure Eisenoxyd-Thonerde.* $4(Fe^2.O^6.[PO]^2).3(Al^2.O^6.[PO]^2),28H^2O$. — Kommt als *Barrandit* natürlich vor. — Undeutlich krystallisch. Spec. Gew. 2,576. Härte 4,5. Blaßbläulich, röthlich, grünlich oder gelblichgrau. Durchscheinend bis undurchsichtig. Analyse: Boricky (*Wien. Akad. Ber.* 56, 1, 19).

Der *Lazulit* hält bis 10,6 Proc. FeO statt MgO.

F. *Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxydul.* — Natürlich als *Halotrichit.* — Durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und schwefels. Thonerde mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure. Das Gemisch an einem mäßig warmen Orte in einer Porzellanschale mit rauhen Wänden verdunstend, wittert in seidenglänzenden, langen, zu Büscheln vereinigten Fäden aus, welche leicht über den Rand der Schale steigen. Klauer (*Ann. Pharm.* 14, 261). — Der Halotrichit ist seidenglänzend, amianthähnlich.

			Klauer.
FeO	72	7,77	7,88
Al^2O^3	102,8	11,10	11,30
4 SO^3	320	34,53	35,79
24 H^2O	432	46,60	45,03
$Fe.O^2.SO^2,Al^2.O^6.(SO^2)^3,24H^2O$	926,8	100,00	100,00

Analysen des natürlichen: Berthier (*Ann. min.* 5, 257), Rammelsberg (*Pogg.* 43, 399), Silliman d. J. (*Dessen Miner.* 1850, 226), Arppe (*Finske Min. Ann.* 1857), Phillips (*Ann. Chim. Phys.* 23, 322), Forchhammer (*Skandinav. Naturf. Forhandl.* 1842), Scacchi (*Mem. Geol. Camp. Nap.* 1849, 84). Diese Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 654. — Eine ähnliche Zusammensetzung hat die *Bergbutter.* Brandes (*Schw.* 39, 417).

G. *Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxyd.* — Frisch bereitetes, noch feuchtes Thonerdehydrat, mit wässrigem neutralem schwefels. Eisenoxyd geschüttelt, nimmt daraus alles Eisenoxyd nebst der meisten Schwefelsäure auf, und schwillt bei hinlänglicher Eisenlösung um das Vierfache auf. Hierbei geht eine kleine Menge Thonerde in die Flüssigkeit über. Ein Ueberschuß der Eisenlösung bleibt unverändert. — Die erhaltene Verbindung mit heißem Wasser gewaschen, löst sich leicht in kalter verdünnter Schwefelsäure, schwer in kalter verdünnter Salz- oder Salpetersäure; sie tritt an Kalilauge viel Thonerde ab. Anthon (*Repert.* 77, 114).

Behandelt man das Thonerdehydrat auf gleiche Weise mit salz-, salpeter- oder essigs. Eisenoxyd, so verwandelt es sich in eine braune, zähe Gallerte; die darüber stehende dunkelbraune, Thonerde haltende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen eine Gallerte; sie giebt mit Oxalsäure hellbraune kleine Flocken, und mit Ferrocyankalium einen gallertartigen braunen Niederschlag, welcher erst bei Zusatz von Salzsäure blau wird. Anthon.

H. *Thonerde-Eisenoxydul-Magnesia* und *Thonerde-Eisenoxyd-Magnesia.* — Viele Varietäten des Spinells, besonders *Ceylonit* und *Chlorospinell* enthalten statt eines Theils der Magnesia Eisenoxydul oder statt eines Theils der Thonerde Eisenoxyd. Vergl. die in *Dana's System*, 5. Ed., 147 u. 148 aufgeführten Analysen. — Beim Zusammenschmelzen von 4,45 Th. Thonerde, 1,6 Th. Magnesia, 0,64 Th. Eisenoxyd und 4 Th. geschmolzener Borsäure bei Weißgluth im Porzellanofen erhielt Ebelmen (*Mém. présent. par div. sav. à l'acad. des sciences*

13, 519) eine schwarze Masse, deren Höhlungen schwarze regelmäßige, den Quarz ritzende Oktaeder enthielten.

I. *Schwefelsaure Thonerde-Eisenoxydul-Magnesia.* $MgO,FeO,Al^2O^3,3SO^3,15H^2O$. — Durch Verwittern von in Schiefer eingesprengtem Schwefelkies, unter dem Fort Arles gebildet. Bouis (*J. Chim. méd.* 12, 628).

Eisen und Silicium.

A. *Siliciumeisen.* — 1. Von H. Davy wie das Eisenaluminium dargestellt, bei Behandlung mit Salzsäure Kieselerde absetzend. — 2. Indem Clarke Kieselerde mit Eisen in einem Kohlentiegel vor das Knallgasgebläse brachte, erhielt Er ein weißes Metall, bei Anwendung von wenig Eisen ein fast eisenfreies Silicium. — 3. Beim Schmelzen von reinem Eisen in einem Thontiegel bildet sich ein Eisen, welches 0,54 Proc. Silicium enthält, schwieriger zu feilen und zu hämmern ist, als reines Eisen. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 16, 15). — 4. Durch Weißglühen von Eisenfeile mit Fluorsiliciumkalium erhält man Fluorkalium, Fluoreisen und Siliciumeisen. Letzteres bleibt beim Ausziehen der ersteren mit heißem Wasser zurück. Es löst sich in Säuren, selbst in Kieselflußsäure unter Oxydation des Siliciums; es verwandelt sich, feucht der Luft dargeboten, in einen rostgelben Ocker. Berzelius. — 5. Aus Eisen und Silicium bilden sich dem Gußeisen oder dem Stahl ähnliche Massen. Deville u. Caron (*Compt. rend.* 45, 163; *J. B.* 1857, 161). — Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *J. B.* 1864, 209) konnte durch heftiges Weißglühen von Eisen und Silicium nur gesinterte Massen erhalten. Durch Schmelzen von Eisen, Aluminium, Quarz und Kryolith bildete sich zwar ein gut geschmolzener Regulus von Speißfarbe, welcher jedoch außer Silicium 12 bis 15 Proc. Aluminium enthielt. — Aus Kieselfluornatrium, Eisen, Zink und Flußspath oder aus Fluorsiliciumeisen, Natrium, Eisen und Zink oder aus Kryolith, Glas und Eisen ein Siliciumeisen darzustellen, gelang nicht. Hahn (*Ann. Pharm.* 129, 57; *J. B.* 1864, 264).

a. 60 Th. Fluorsiliciumnatrium, 20 Natrium, 22 Gußstahl und 60 Th. Zink werden mit Kochsalz in einen schwach glühenden Tiegel eingetragen. Durch 1½-stündiges Erhitzen im Gebläseofen erhält man einen Regulus, dem Siliciummangan von Wöhler sehr ähnlich, äußerst hart und spröde, von weißem Bruch und krystallisch-blättrigem Gefüge, ohne ausgeschiedenes Silicium. Nicht unbedeutend magnetisch. Spec. Gew. 7,018 bei 17°. Wird durch kochende verdünnte Salzsäure nicht, durch concentrirte nur wenig angegriffen. Hält 10,09 Proc. Si und 0,88 Proc. C. Hahn.

b. Fe^2Si. — Eisenchlorür-Chlornatrium (durch Schmelzen von 40 Th. Eisen, 150 Th. Salmiak und 80 Th. Chlornatrium erhalten), 5 Th. Silicium und 25 Th. Natrium liefern bei 2½-stündigem Schmelzen mit Flußspath 25 Th. eines wohlgeflossenen, weißen, spröden Siliciumeisens von 6,611 spec. Gew. bei 23° und spiegelndem Bruche. Es enthält eingewachsene Krystalle, ist leicht löslich, auch in verdünnter Flußsäure; ziemlich schwer, mit Hinterlassung graphitähnlicher Krystalle und unter Siliciumwasserstoffentwicklung löslich in Salzsäure. Weniger magnetisch als (a). Hahn.

c. $Fe^{10}Si^9$. — Aus 40 Th. Eisen erhaltenes Eisenchlorür-Chlornatrium, 60 Th. Fluorsiliciumnatrium und 45 Th. Natrium, zwei Stunden auf Nickelschmelzhitze erhalten, geben 9 Th. hellbraune bis graue Metallklumpen, die so spröde sind, daß sie durch leichte Hammerschläge zerspringen. Schwach magnetisch, von homogenem Bruche, ganz unkrystallisch, von 6,239 spec. Gew. bei 19°; nur als feinstes Pulver in heißer Salzsäure löslich, wobei sich Siliciumwasserstoff haltendes Gas entwickelt und 4,39 Proc.

Siliciumoxyd bilden. Wird durch kochende neutrale Kupferchloridlösung, so wie durch Glühen in Sauerstoff nicht verändert. HAHN.

d. $FeSi^2$. — Beim Auflösen von b in Flußsäure bleiben 1,732 Proc. kleine, glatte, graue, metall- bis seidenglänzende Krystalle, die durch concentrirte Flußsäure, Schwefelsäure und durch Glühen in Sauerstoff nicht angegriffen, durch Schmelzen mit kohlens. Natron aber sogleich zersetzt werden. HAHN.

	b.		HAHN.		c.		HAHN.		d.		HAHN.
2 Fe	112	80	79,71	10 Fe	560	68,97	68,6	Fe	56	50	49,6
Si	28	20	20,29	9 Si	252	31,02	31,4	2 Si	56	50	50,4
Fe^2Si	140	100	100,00	$Fe^{10}S^9$	812	100,00	100,0	$FeSi^2$	112	100	100,0

b nach Abzug von 1 Proc. Rückstand, c nach Abzug von 0,63 Proc. Rückstand; bei der Analyse d gingen 40,85 Proc. des Siliciumeisens in den Platintiegel; das Uebriggebliebene gab 29,34 Proc. Fe, 29,81 Si. c ist vielleicht ein Gemenge von b und d. HAHN.

B. *Kieselsaures Eisenoxydul.* — Als Schlacke der Puddelöfen und Hohöfen. Die beim Puddeln fallende Frischschlacke ist entweder *Garschlacke*, nach ZOBEL (*Dingl.* 154, 111; *Techn. J. B.* 1859, 41) $4FeO,SiO^2$, oder *Rohschlacke*, entweder $Fe^2.O^4.Si$ (Chrysolith- oder Fayalithschlacke) oder $Fe.O^2.SiO$ (Augitschlacke). — a. *Basisches.* $4FeO,SiO^2$. — Krystallische, eisenschwarze, schwach metallglänzende, saigere Garschlacke, ZOBEL, welche, wenn sie mit Kohle, Silicium und Schwefel haltendem Roheisen heftig erhitzt wird, unter Bildung von Kohlenoxyd, schwefliger Säure und Schmiedeeisen in orthokiesels. Eisenoxydul übergeht. SCHERER (*Metallurgie* 1, 125). Kann mit Eisenoxydul und -Oxydoxydul bis zur Unschmelzbarkeit übersättigt werden. ZOBEL. — b. *Orthokieselsaures.* $Fe^2.O^4.Si$. — Als *Fayalit* derb und krystallisch, von 4,0 bis 4,14 spec. Gew., Härte 6,5. Wird von dem Magnet angezogen. Analysen: GMELIN (*Pogg.* 51, 160), FELLENBERG (*das.*), RAMMELSBERG (*Min. Chem.* 435), THOMSON (*Min.* 1, 461), DELESSE (*Bull. soc. géol. de France* [2] 10, 568). — Als Rohschlacke vom Eisenfrischen oft krystallisch. Große rhombische Krystalle, Combinationen eines verticalen und eines horizontalen Prismas, KERL; von der Krystallform und Härte, den Blätterdurchgängen und dem Glanz des Chrysoliths (III, 403). MITSCHERLICH. Spec. Gew. 4,2. KERL. — Eine Frischschlacke (Analyse b) von 3,396 spec. Gew. krystallisirte nach BOTHE (*J. pr. Chem.* 78, 222; *J. B.* 1859, 153) rhombisch. In den Krystallen ∞P und $2P\bar{\infty}$ vorwaltend; untergeordnet die 3 Pinakoide $0P$, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, die Domen $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$, das Oktaeder P. — $\infty P : \infty P =$ *130°30′; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty} =$ *119°20′; $2P\bar{\infty} : 2P\bar{\infty} =$ *81°36′; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} =$ *75°15′. Spaltbar parallel 0P, ziemlich deutlich. Härte wenig über 5. Analysen von solchen Schlacken: MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 359), KERL u. METZGER (*Polyt. Centralbl.* 1853, 752; *J. B.* 1853, 722), BOTHE (*a. a. O.*).

	a. Garschlacke. Nach FEISTMANTEL.		b. Rohschlacke. Nach BOTHE.		Fayalit. Nach RAMMELSBERG.
SiO^2	18,40	mit 9,56 Sauerstoff.	28,79		28,27
FeO	65,06	„ 20,71 „	69,23		63,80
CaO	5,17		0,38		0,45
MgO	4,92		0,15		Spur
Al^2O^3	6,02		0,48		3,45
		K^2O	0,85	CuO	1,29
		MnO, S, P, Cl	Spuren	FeS	3,35
	99,59		99,88		100,61

c. *Metakieselsaures.* — α. *Wasserfreies.* $Fe.O^2.SiO$. — Natürlich als *Grünerit.* — Als Hohofenschlacke (zum Theil mit metakieselsaurem Kalk

gemischt) zuweilen in grünlichen, oft durchsichtigen Krystallen, denen des Augits entsprechend. MITSCHERLICH. HAUSMANN (*Abh. der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen* 4). FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 220; *J. B.* 1849, 627). — Bei einstündigem Schmelzen eines Gemenges von 1 At. SiO^2 und 1 At. Fe^2O^3 im Kohlentiegel entsteht unter Reduction von Eisen eine Schlacke (a), der beim Frischen des Eisens zuletzt fallenden Frischschlacke ähnlich; das dabei reducirte Eisen ist sehr geschmeidig, zum Theil von 8,089 spec. Gew.; das kiesels. Eisenoxydul scheint daher die Verbindung von Kohle und Silicium mit dem Eisen zu verhindern. — Bei mehrstündigem Schmelzen im Gebläsefeuer wird aus der Schlacke noch mehr Eisen reducirt, ebenfalls geschmeidig und nur 0,59 Proc. Kohle nebst einer Spur Silicium haltend, die Schlacke (b) ist ziemlich genau $2FeO,3SiO^2$. — a hält 51,2 Proc. FeO, 49,6 SiO^2 (Rechn. für $Fe.O^2.SiO$ = 54,61 und 45,39); b hält 46,05 Proc. FeO, 53,95 SiO^2 (Rechn. für $2FeO,3SiO^2$ = 44,44 und 55,56). SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 178).

Der *Grünerit* ist ein Eisenoxydul-Amphibol mit 52,2 Proc. FeO, 43,9 SiO^2, 1,9 Al^2O^3, 1,1 MgO, 0,5 CaO (Rechn. für $Fe.O^2.SiO$ = 54,61 FeO, 45,39 SiO^2). GRÜNER (*Compt. rend.* 24, 794; *Dana's Syst.* 237).

β. Gewässertes. $Fe.O^2.SiO,6H^2O$. — Natürlich als *Chlorophäit.* — Körnig, derb, in zwei Richtungen spaltbar. Dunkelgrün, wird an der Luft schwarz. Hält 3,44 Proc. MgO. Analyse: FORCHHAMMER (*J. pr. Chem.* 30, 399).

d. *Saures.* — Die Lösung des Eisenchlorürs in weniger als 2500 Th. Wasser giebt mit wässrigem $Na^2O,4SiO^2$ einen grüngrauen Niederschlag. WALCKER.

C. *Kieselsaures Eisenoxyduloxyd.* — a. In Puddelschlacken fanden PERCY u. FORBES (*Report of the 16 Meet. of the British Ass. for the Advancem. of Sc.* 351; *J. B.* 1847 u. 1848, 1170) rhombische Krystalle, ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, 2P$\breve{\infty}$ mit den Winkeln des Chrysoliths, spaltbar nach 0P, nach PERCY Eisenchrysolithe, deren Eisengehalt erst später zu Oxyd wurde. — b. $3FeO,Fe^2O^3,2SiO^2,3H^2O$. — Natürlich als *Cronstedtit.* — Vertical gestreifte hexagonale Prismen. Vollkommen spaltbar parallel der Basis. Spec. Gew. 3,348. Härte 3,5. Stark glasglänzend. Kohlenschwarz bis braunschwarz. Hält bis 5,08 MnO, bis 4,02 MgO. Analysen: STEINMANN (*Schw.* 32, 69); DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] 58, 99).

D. *Kieselsaures Eisenoxyd.* — Eisenoxydhydrat zersetzt wässriges kiesels. Kali und Natron. BISCHOF (*Jahrb. Min.* 1855, 315; *J. B.* 1855, 979). — Fügt man wässriges $Na^2O,4SiO^2$ allmählich zu Eisenchloridlösung, so löst sich der erzeugte Niederschlag bis auf etwas Kieselerde unter dunkler Färbung der Flüssigkeit wieder auf. Diese läßt beim Abdampfen eine rothbraune Masse; Wasser zieht daraus Chlornatrium nebst dem überschüssigen Eisenchlorid, und läßt kiesels. Eisenoxyd als hellbraungelbes Pulver, welchem Salzsäure alles Eisenoxyd entzieht. — Mit überschüssigem neutralem schwefels. Eisenoxyd giebt vierfach-kiesels. Natron nur beim Kochen einen Niederschlag; aber wenn letzteres Salz vorwaltet, so erstarrt das Gemisch in 24 Stunden. WALCKER (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 371).

a. $4Fe^2O^3,9SiO^2,18H^2O$. — Natürlich als *Hisingerit.* — Amorph; schwarz; spec. Gew. 3,045; Härte 3. Verliert bei 100° die Hälfte des Wassers. Analysen: HISINGER (*Pogg.* 13, 505), CLEVE, ÖBERG, LINDSTRÖM, NORDENSKJÖLD, THORELD (*Oefvers. af Sv. Akad. Förh.* 23, 169; *J. B.* 1867, 989), RAMMELSBERG (*Pogg.* 75, 398). — Der Ocker, welchem das heiße Mineralwasser von Lucca an der Luft absetzt, hält nach H. DAVY (*Schw.* 35, 78) [außer Wasser? GMELIN] 51,17 Proc. Eisenoxyd auf 42,86 Proc. Kieselsäure [etwa $Fe^2O^3,2SiO^2$, GMELIN].

b. $Fe^2O^3,3SiO^2,5H^2O$. — Natürlich als *Chloropal.* — Derb, von splittrigem oder erdigem Bruch, durchscheinend oder undurchsichtig, zeisiggrün bis strohgelb. Spec. Gew. 1,73 bis 2,11. Härte 2,5 bis 4,5. Analysen und Literatur in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 461.

c. $Fe^2O^3,4SiO^2,2H^2O$. — Dunkelbraunes Eisenerz aus Siam, analysirt von TERREIL (*Compt. rend.* 59, 1047; *J. B.* 1864, 849).

d. $2Fe^2O^3,9SiO^2,2H^2O$. — Natürlich als *Anthosiderit.* — Zartfaserig, ockerbraun, in dünnen Splittern durchscheinend. Spec. Gew. 3. Härte 6,5. HAUSMANN u. SCHNEDERMANN (*Pogg.* 52, 292).

E. *Kohlenstoff-Siliciumeisen.* — Stahl, Stab- und Gußeisen halten meist Silicium. — Von Berzelius (*Gilb.* 36, 89) und von Stromeyer (*Gilb.* 38, 321) durch heftiges Weißglühen eines Gemenges von Kieselerde, Eisen und Kienruß erhalten. — Stromeyer erhielt 5 Varietäten: a. Platinfarben, blättrig-körnig, oberflächlich krystallisch, spröde. — b. Zinnweiß, vom Gefüge des Gußeisens, spröde. — c. Silberweiß, dichtkörnig, spröde. — d. Stahlfarben, politurfähig und hart wie Stahl, von grobstahlartigem Gefüge, subductil. — e. Stahlfarben, politurfähig und hart wie Stahl, sehr feinkörnig, vollkommen ductil. — Spec. Gew. dieser Varietäten zwischen 6,8 bis 7,3. — Berzelius erhielt eine Legirung, welche beim Auflösen in Salzsäure 19 Proc. Kieselerde gab und doch noch geschmeidig und sehr weich war. — Säuren lösen das Eisen unter Zurücklassung eines schwarzen Körpers von unveränderter Form, welcher durch Glühen an der Luft weiß wird, nun an Säuren von Neuem, vorher durch Kohlenstoff geschütztes Eisen abtritt. Zuletzt bleibt ein gelatinöser Rückstand von Kieselerde [von Leukon?]. Stromeyer.

	a.	b.	c.	d.	e.
Fe	85,3	87,4	91,2	95,2	96,2
Si	9,3	8,0	5,7	3,0	2,2
C	5,4	4,6	3,1	1,8	1,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

F. *Fluorsilicium-Eisenfluorür.* $FeF^2,SiF^4,[6H^2O\,?]$. — Man läßt die Auflösung des Eisens in Kieselflußsäure in einer eisernen Schale an der Luft verdampfen. Blaßblaugrüne, regelmäßig sechsseitige Säulen, von einem Rhomboeder abzuleiten. Leicht in Wasser löslich. Berzelius.

G. *Fluorsilicium-Eisenfluorid.* $Fe^2F^6.3SiF^4$. — Die wenig gefärbte Lösung des Eisenoxydhydrats in Kieselfluorwasserstoffsäure liefert beim Abdampfen eine gelbliche Gallerte, nach vollkommenem Eintrocknen eine halbdurchsichtige fleischrothe gummiähnliche Masse, ohne Rückstand in Wasser löslich. Berzelius.

H. *Kieselsaure Doppelsalze von Eisenoxyd oder -Oxydul mit Alkalien, alkalischen Erden oder Thonerde.*

a. *Wasserfreie.* — In sehr vielen natürlichen Silicaten ist ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd, ein Theil des Kalks, der Magnesia oder der Alkalien durch Eisenoxydul ersetzt. So finden sich im Chondrodit im Maximum 6,75 Proc. FeO für MgO, im Turmalin 9,51, im Sapphirin 3,92, im Forsterit 2,78, im Pyrop 14,87, im Iolit 11,58, im Phlogopit 7,11, im Biotit 15,35, im Eustatit 12,7, im Diaklasit 11,51, im Malakolit 3,45, im Kupfferit 9,22, im Tremolit 11,75. — Von Eisenoxydul, welches Kalk und Magnesia vertritt, finden sich im Maximum im Monticellit 5,61, im Nephrit 4,66 Proc. — Eisenoxyd für Thonerde halten: Turmalin im Maximum 13,08 Proc., Gehlenit 3,22, Andalusit 5,71, Fibrolith 2,50, Cyanit 2,04, Euklas 2,22, Grossularit 12,0, Pyrop 5,33, Vesuvian 9,36, Melilit 10,17, Zoisit 6,33, Axinit 12,25, Biotit 16,29, Muscovit 8,80, Lepidolith 27,06, Wernerit 3,79, Ekebergit 2,73, Marialith 4,45, Nephelit 2,09, Sodalith 4,03, Lapis Lazuli 4,20, Anorthit 4,0, Labradorit 4,51, Andesit 8,35, Oligoklas 2,4, Albit 2,3, Orthoklas 2,87, Beryll 3,03. Die weniger als 2 Proc. betragenden Substitutionen sind hier nicht angeführt.

α. *Hauptsächlich RO haltende.*

Chrysolith. $[Mg,Fe]^2.O^4.Si$. — Wahrscheinlich von Ebelmen (*Mém. présentés par div. sav. à l'acad. des sciences* 13, 536) erhalten durch Weißglühen von 2,06 Th. Kieselsäure 2,5 Th. Magnesia, 0,30 Th. Eisenoxyd, 4 Th. geschmolzener Borsäure und 0,3 Th. Weinsäure im Platintiegel. Nach dem Erkalten fand sich im Tiegel eine Druse von gelblichgrünen, durchsichtigen, chrysolithähnlichen Krystallen, die Glas, aber nicht Quarz ritzten, und die keine Borsäure hielten. — Der Chrysolith krystallisirt rhombisch. P = 85°16′ und 139°54′ (Polkanten), 108°30′ (Mittelkante); ∞P = 130°2′; P$\breve{\infty}$ (oben) = 76°54′; P$\breve{\infty}$ (oben) = 119°12′; 2P$\breve{\infty}$ (oben) = 80°53′; außerdem noch ∞P$\breve{2}$, 2P$\breve{2}$, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ u. a. Man kennt überhaupt 19 Formen. Der Habitus der Krystalle meist säulenförmig. Sehr selten Zwillinge nach einer Fläche P$\breve{\infty}$. Isomorph mit Chrysoberyll. Gerhardt vom Rath (*Pogg.* 135, 502). Spaltbar-

keit parallel $\infty P\bar{\infty}$ ziemlich deutlich, parallel $\infty P\breve{\infty}$ sehr undeutlich. — Spec. Gew. 3,33 bis 3,5. Härte 6,5 bis 7. Grün, gewöhnlich olivengrün, bisweilen bräunlich, graulichroth und -grün. Durchsichtig, durchscheinend. Hält von 6 bis 29,71 Proc. FeO, von 50,49 bis 32,4 MgO, bis 2,27 MnO, Spuren von Al^2O^3, TiO^2, CaO, CoO, NiO und Alkalien. Derjenige, welcher 29,71 Proc. FeO auf 32,4 Proc. MgO hält, hat die Zusammensetzung $2(Mg^2.O^4.Si),Fe^2.O^4.Si$ *(Hyalosiderit)*. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 257.

Hedenbergit. $Ca.O^2.SiO,Fe.O^2.SiO$. — Krystallform wie beim Salit. Spec. Gew. 3,5 bis 3,58. Härte 5 bis 6. Schwarz. Hält bis 7,4 Proc. MgO. Analysen: Rose (*Schw.* 35, 86), Wolff (*J. pr. Chem.* 34, 236), Söchting (*Zeitschr. ges. Naturw.* 7, 57). Auch in *Dana's System* 217. — Die Schlacke eines Kalkofens hielt nach Reichardt u. Schmidt (*Arch. Pharm.* [2] 110, 102; *J. B.* 1862, 143) $3(Ca.O^2.SiO)$, $Fe.O^2.SiO$. Gef. 46,61 Proc. CaO, 0,11 MgO, 20 FeO, 32,65 SiO^2.

Salit. Kalk-Magnesia-Eisenoxydul-Pyroxen. $[Ca,Mg,Fe].O^2.SiO$. — Der Pyroxen *(Augit)* krystallisirt monoklinisch. Die hauptsächlich vorkommenden Formen sind 0P, $\infty P\infty$, $\infty P\grave{\infty}$, $\infty P = 87^\circ 6'$, $P = 120^\circ 48'$ (klinodiagonale Polkante), $-P = 131^\circ 30'$ (klinodiagonale Polkante), $2P = 95^\circ 48'$ (klinodiagonale Polkante), $P\infty$ und $2P\grave{\infty}$. Im Ganzen kennt man 40 Formen, darunter 30 Hemipyramiden. Die Varietät Salit zeigt meistens nur $\infty P\infty$, $\infty P\grave{\infty}$, ∞P, 0P, wobei ∞P nur als schmale Abstumpfung der rechtwinkligen Kante der beiden vertikalen Pinakoide erscheint. — Spec. Gew. 3,25 bis 3,4. Härte 5 bis 6. Graugrün bis dunkelgrün und schwarz. Hält 4,44 bis 20,4 FeO, 4,99 bis 19,52 MgO, 19,33 bis 27,5 CaO, bis 3,16 MnO und bis 2,67 Al^2O^3. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 217. — Der thonerdereiche *Fassait* hält dieselben Bestandtheile: 4,24 bis 13,0 FeO, 8,75 bis 21,11 MgO, 14 bis 22,96 CaO, bis 2,63 MnO; außerdem aber 3,38 bis 8,63 Al^2O^3. Vergl. die Analysen bei *Dana* 218. — Hieran schließen sich verschiedene Schlacken. Vergl. Winter (*Ann. Pharm.* 87, 221; *J. B.* 1853, 726). Ueber den sogenannten *Chytophyllit*, eine schön krystallisirte Schlacke, s. Hausmann (*Dessen Beitr. zur metallurg. Krystallk.* 35; *J. B.* 1850, 710).

Cummingtonit. Eisenoxydul-Magnesia-Amphibol. $2(Mg.O^2.SiO),5(Fe.O^2.SiO)$. — Amphibol krystallisirt monoklinisch, die Krystalle meist von kurzsäulenförmigem Habitus. $\infty P = 124^\circ 30'$, $\infty P\infty$, $\infty P\grave{\infty}$, letzteres Pinakoid häufiger; $P\grave{\infty} = 148^\circ 16'$, $P = 148^\circ 30'$. Seltener erscheinen $2P\grave{\infty}$, $3P\grave{3}$, $-P$, $-3P\grave{3}$. Häufig Zwillinge, wobei die Hauptaxe die Zwillingsaxe bildet und die Krystalle mit dem Orthopinakoid verwachsen sind. Spaltbar parallel ∞P vollkommen, parallel den beiden verticalen Pinakoiden sehr unvollkommen. — Hält bis 1,77 Proc. MnO, bis 0,75 Na^2O, bis 0,95 Al^2O^3, 3,04 H^2O und Spuren von CaO und K^2O. Smith u. Brush (*Sill. Am. J.* [2] 16, 48). — Die thonerdehaltenden Amphibole *(Edenit, Pargasit, Hornblende, Noralit, Gamsigradit* und *Smaragdit)* halten sehr wechselnde Mengen CaO, MgO, FeO, kleine Mengen MnO (Gamsigradit 6 Proc.) und Alkalien und 4,4 bis 17,6 Al^2O^3. Vergl. die in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 238 ff. zusammengestellten Analysen.

Hypersthen. $2(Mg.O^2.SiO),Fe.O^2.SiO$. — Krystallisirt rhombisch (nach den optischen Untersuchungen von Descloizeaux). — $\infty P = 86^\circ 30'$; derb, in individualisirten Massen und körnigen Aggregaten, auch als Gemengetheil von Gebirgsarten. Spaltbarkeit sehr vollkommen parallel $\infty P\bar{\infty}$, parallel ∞P deutlich, parallel $\infty P\breve{\infty}$ sehr unvollkommen. — Spec. Gew. 3,392. Härte 5 bis 6. Pechschwarz und grünlichschwarz bis schwärzlichgrün und braun, metallartig schillernd auf der vollkommensten Spaltungsfläche. — Hält bis 3,55 Proc. CaO, bis 3,9 Al^2O^3 und Spuren von MnO. Analysen: Damour (*Ann. min.* [4] 5, 157), Muir (*Thomson's Min.* 1, 202), Streng (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 23, 54); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 210.

Anthophyllit. $3(Mg.O^2.SiO),Fe.O^2.SiO$. — Krystallisirt rhombisch (nach optischen Untersuchungen von Descloizeaux). $\infty P = 124^\circ 30'$ bis 125°; derb, in stänglichen Aggregaten, an denen man nur die Zone ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$ erkennen kann. Die Flächen vertical gestreift. Spaltbarkeit parallel dem Makropinakoide vollkommen, parallel dem Prisma weniger vollkommen, parallel dem Brachypinakoide unvollkommen. Neuerdings hat Descloizeaux an grönländischen Exemplaren die optischen Axen so orientirt gefunden, wie in monoklinischen Krystallen. Dimorph? — Spec. Gew. 3,1 bis 3,2. Härte 5,5. Bräunlichgrau oder -grün, gelblichbraun, von perlglänzendem Bruche. — Hält bis 2 Proc. CaO, bis 4 MnO, bis 3 Al^2O^3. Analysen: Gmelin (*Leonh. Orykt.*

1826, 515), Vopelius (*Pogg.* 23, 355), Pisani (*Descloizeaux' Min.* 1, 536); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 231. — Hierher gehört trotz verschiedener Zusammensetzung der *Gedrit* von Dufrénoy (*Ann. min.* [3] 10, 582). Descloizeaux.

β. Auch R^2O^3 haltende.

Almandit. $3FeO,Al^2O^3,3SiO^2$. — *Eisenoxydul-Thonerde-Granat.* — Tesseral; gewöhnliche Form ∞O, 2O2, welches die Kanten von ∞O abstumpft, $3O^3/_2$, welches mit beiden vorher genannten eine Zone bildet. So auch $4O^4/_3$ und andere untergeordnete Formen. Oktaeder und Würfel sehr selten. Krystalle einzeln eingewachsen oder zu Drusen verbunden, auch derb. Spaltbarkeit parallel ∞O, äußerst unvollkommen. — Spec. Gew. 3,85 bis 4,3. Härte 6,5 bis 7,5. Tiefroth. — Hält bis 5,76 Proc. CaO, bis 10,15 MgO, bis 7,51 MnO, bis 6,73 Fe^2O^3. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 268.

Andradit. $3CaO,Fe^2O^3,3SiO^2$. — *Kalk-Eisenoxyd-Granat.* — Krystallform wie Almandit. Spec. Gew. 3,64 bis 4. Härte wie Almandit. Farbe sehr wechselnd von weingelb bis grün, braun oder schwarz. — Hält bis 1,95 Proc. MgO, bis 16,70 MnO, bis 4,97 FeO, bis 13,45 Al^2O^3. Analysen bei Dana *(a. a. O.)*.

Bredbergit. $3CaO,3MgO,2Fe^2O^3,6SiO^2$ — *Kalk-Magnesia-Eisenoxyd-Granat.* — Krystallform, spec. Gew. und Härte wie bei Andradit. Analyse: Bredberg (*Sv. Akad. Handl.* 1, 63).

Allanit. $3[Ca,Fe,Ca,La,Di]O,[Al,Fe]^2O^3,3SiO^2$? — Monoklinisch, entsprechend den Formen des Epidots und Orthits; deutliche Krystalle äußerst selten; gewöhnlich derb in kurzstengligen Aggregaten. — Spec. Gew. 3,0 bis 4,2. Härte 5,5 bis 6. — Hält bisweilen kleine Mengen von MnO, YO, MgO, Alkalien und Wasser. Vergl. die in *Dana's Syst.* 287 bis 288 zusammengestellten Analysen.

Epidot. $6CaO,4Fe^2O^3,9SiO^2;2(6CaO,4Al^2O^3,9SiO^2)$. — Krystallisirt monoklinisch; Krystalle von säulenförmigem Habitus durch Ausdehnung in der Richtung der Orthodiagonale. Sehr reiche Ausbildung an Flächen. In der Zone der Orthodiagonale liegen: ∞P, ∞P∞, P∞, welche fast nie fehlen; außerdem seltener —P∞ und 2P∞; nicht häufig erscheint das Prisma ∞P; sehr gemein die Hemipyramide P; nicht selten auch das Klinodoma P∞̇. — ∞P : ∞P∞ = 115°24′; ∞P∞ : 2P∞ = 154°3′; 2P∞ : P∞ = 154°15′; P∞ : 0P = 116°18′; ∞P = 70°0′ (an den Enden der Klinodiagonale); P : P = 109°35′. Zwillinge haben ∞P∞ gemein. Die der Orthodiagonale parallelen Flächen oft horizontal gestreift. Spaltbarkeit parallel der Basis sehr vollkommen, parallel ∞P∞ vollkommen. — Spec. Gew. 3,25 bis 3,5. Härte 6 bis 7. Olivengrün bis schwarz, bisweilen hellroth, gelb, grau. — Hält bis zu 6,1 Proc. MgO, bis zu 4,85 MnO, bis zu 9,19 FeO statt CaO. Auch ist das Verhältniß 1 Fe^2O^3 : 2 Al^2O^3 zwar das gewöhnliche, jedoch kommen auch 1 : $2^1/_2$, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 vor; sehr selten steigt es bis 3 : 5. Vergl. die in *Dana's Syst.* 283 zusammengestellten Analysen.

Ilvait oder *Lievrit.* $6CaO,12FeO,4Fe^2O^3,15SiO^2$; nach Städeler, welcher 2,5 Proc. erst bei starker Glühhitze fortgehendes Wasser als basisches betrachtet, $2CaO,4FeO,H^2O,Fe^2O^3,4SiO^2$. — Rhombisch, Krystalle von säulenförmigem Habitus. In der Zone der Hauptaxe erscheinen ∞P∞̆, ∞P, ∞P2̆, ∞P∞̄. — ∞P = 112°38′; ∞P2̆ = 106°15′. Alle diese Flächen sind vertical gestreift. Niemals fehlt das Oktaeder P = 139°31′ und 117°27′ (Polkante), 77°12′ (Mittelkante); außerdem P∞̄ = 112°49′; selten 0P, 3P∞̄ und andere. Spaltbarkeit nach verschiedenen Richtungen, unvollkommen. — Spec. Gew. 3,7 bis 4,2. Härte 5,5 bis 6. — Undurchsichtig, fettglänzend bis halbmetallglänzend, bräunlichschwarz bis grünlichschwarz. Hält bis 6,78 Proc. MnO, kleine Mengen Mn^2O^3, Al^2O^3 und Wasser. Analysen: Stromeyer (*Schw.* 62, 166), Rammelsberg (*Dessen Min. Chem.* 740), Wackernagel u. Franke *(das.)*, Städeler (*J. pr. Chem.* 99, 70), Tobler (*Ann. Pharm.* 99, 122).

Lepidomelan. $[K^2,Na^2,Ca,Mg,Mn,Fe]O,[Al^2,Fe^2]O^3,2SiO^2$? — *Kali-Eisenglimmer.* Hexagonal? Spec. Gew. 3, Härte 3. Diamant- bis glasglänzend, schwarz, nur in sehr dünnen Blättern durchscheinend. Die Analysen sind in *Dana's Syst.* 307 zusammengestellt.

Aegirit. $Na^2.O^2.SiO,Ca.O^2.SiO,Fe.O^2.SiO,Fe^2.O^6.(SiO)^3$. — Isomorph mit Pyroxen. Spec. Gew. 3,45 bis 3,58, Härte 5,5 bis 6. Grünlichschwarz, glasglänzend, schwach durchscheinend bis undurchsichtig. Hält Spuren von K^2O, MnO, Al^2O^3. Analysen Rammelsberg (*Pogg.* 103, 286, 302), Pisani (*Compt. rend.* 56, 846), Plantamour (*J. Chem.* 24, 300).

Akmit. 9($Na^2.O^2.SiO$),3($Fe.O^2.SiO$),8($Fe^2.O^6.[SiO]^3$). — Monoklinisch, isomorph mit Pyroxen; Krystalle sehr stark ausgedehnt nach der Hauptaxe und wie beim Pyroxen in der Zone derselben mit den Flächen ∞P, ∞P∞, ∞P∞̆, von denen ∞P∞ vorwaltet. An den Enden entweder P mit P∞ oder 6P und —6P3, denen dann P sehr untergeordnet ist. Die Krystalle fast immer Zwillinge, indem sie ∞P∞ gemeinsam haben. Spaltbarkeit wie beim Pyroxen parallel ∞P (87°) deutlich, undeutlich parallel den beiden verticalen Pinakoiden. — Spec. Gew. 3,2 bis 3,53, Härte 6. Glasglänzend, bräunlich. Hält bis 3,49 Proc. MnO, Spuren von Mn^2O^3, Al^2O^3, TiO^2, MgO, K^2O. Analysen: Ström u. Berzelius (*Sv. Akad. Handl.* 1821, 160, 163; *Schw.* 37, 201), Lehunt (*Thomson's Min.* 1, 480), Rammelsberg (*Pogg.* 103, 300).

Arfvedsonit. ($Na^2.O^2.SiO$),$Fe.O^2.SiO$,$Fe^2.O^6.(SiO)^3$. — Monoklinisch? Isomorph mit Amphibol? Derb, in individualisirten Massen, welche prismatisch unter einem Winkel von 123°30'—55' vollkommen spaltbar sind. — Spec. Gew. 3,33 bis 3,59. Härte 6. Glasglänzend, schwarz. Hält bis 7,46 MnO, bis 5,88 MgO, bis 5,91 CaO, bis 2,96 K^2O, bis 3,41 Al^2O^3, bis 2,0 TiO^2, Spuren von Cl. Analysen: Thomson (*Dessen Min.* 1, 483), v. Kobell (*J. pr. Chem.* 13, 3; 91, 449), Rammelsberg (*Pogg.* 103, 292, 306), Plantamour (*J. pr. Chem.* 24, 300), A. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 86, 11).

Wichtisit. 3([Na^2,Ca,Mg,Fe].O^2.SiO),[Al^2,Fe^2].O^6.$(SiO)^3$. — Zwei Blätterdurchgänge, sich unter einem beinahe rechten Winkel schneidend. Spec. Gew. 3,03. Ritzt Glas. Schwarz. Hält bis 2,7 MnO. Na^2O : CaO : MgO : FeO = 2 : 5 : 3 : 8; Al^2O^3 : Fe^2O^3 = 5 : 1 vor. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 59, 107). Strömborg (*Arppe, Anal. af Finska Min.* 17). — Hieran schließen sich der *Sordavalit*, Nordenskjöld (*Finl. Min. och Geognosie*, Stockholm 1820, 86), Wandesleben (*N. Jahrb. Pharm.* 1, 32), und der *Tachylyt.* Breithaupt (*Kastn. Arch.* 7, 112). Gmelin (*Pogg.* 49, 233). Schnedermann (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 244).

Eisenoxydul und Eisenoxyd haltende Glasflüsse. — Eisenoxydul färbt das Glas flaschengrün, das mit Eisenoxyd versetzte Glas ist in der Hitze blutroth, nach dem Erkalten gelblich.

b. *Wasserhaltende.* — Auch die wasserhaltenden natürlichen Silicate der Erden, alkalischen Erden und Alkalien halten sehr häufig die Thonerde durch Eisenoxyd, die übrigen Basen durch Eisenoxydul ersetzt. So hält Schrötterit im Maximum 2,95 Proc. Fe^2O^3 statt Al^2O^3, Prehnit 7,38, Chlorastrolit 6,48, Laumontit 2,96, Natrolith 7,49, Pihlit 3,01, Smectit 9,75, Montmorillonit 6,36, Saponit 2,46, Kaolin 2,75, Halloysit 12,2, Pinit 8,71, Fahlunit 19,2, Damourit 4,62, Paragonit 2,36, Chonicrit 6,78, Jefferisit 10,54, Penninit 8,83, Ripidolit 2,30, Margarit 2,81. — Von FeO statt MgO hält Villarsit im Maximum 7,97 Proc., Neolit 7,92, Talk 6,85, Pyrophyllit 2,20, Serpentin 10,87, Pyrosklerit 3,52, Ripidolit 4,25, Leuchtenbergit 4,37, Seybertit 5 (statt CaO und MgO). Statt CeO, LaO und DiO hält Cerit im Maximum 4,98, Erdmannit 8,52 Proc. FeO. Die weniger als 2 Proc. betragenden Substitutionen sind nicht mit angeführt.

α. *Hauptsächlich RO haltend.*

Krokydolit. 6[Fe,Na^2,Mg]O,5SiO^2,2H^2O? — Asbestähnlich. Spec. Gew. 3,2 bis 3,3, Härte 4. Seidenglänzend, lavendelblau bis grün. Analysen: Stromeyer u. Hausmann (*Schw.* 64, 50). Delesse (*Ann. min.* [3] 10, 317).

Hydrophit. 3[Fe,Mg]O,2SiO^2,2H^2O? — Derb. Spec. Gew. 2,65, Härte etwa 3. Grün bis schwarzgrün. Hält bis 4,36 MnO, bis 2,9 Al^2O^3. Analysen: Svanberg (*Sv. Akad. Handl.* 1839; *Pogg.* 51, 525), Smith u. Brush (*Sill. Am. J.* [2] 16, 369).

β. *Auch R^2O^3 haltend.*

Stilpnomelan. Formel unsicher. Hält MgO, FeO, Fe^2O^3, Al^2O^3, SiO^2, H^2O. Sauerstoffverhältniß zwischen den Basen, der Kieselsäure und dem Wasser nahezu = 3 : 6 : 2. Spec. Gew. 2,8 bis 3,4, Härte 3 bis 4. Blättrig, glänzend, schwarz bis gelblich oder grünlich bronzefarben. Analysen: Rammelsberg (*Pogg.* 43, 127), Siegert (*Rammelsberg's Min. Chem.* 880), Igelström (*J. pr. Chem.* 81, 396), Brush (*Sill. Am. J.* [2] 25, 198).

Glaukonit. 2[Fe,K^2]O,2Fe^2O^3,9SiO^2,6H^2O. — Amorph. Spec. Gew. 2,2 bis 2,4. Härte 2. Olivengrün. Hält statt eines Theils des Fe^2O^3 : Al^2O^3, statt eines Theils

des FeO : CaO oder MgO, Zusammensetzung sehr variirend. Vergl. die in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 462 ff. zusammengestellten Analysen. — Hieran schließt sich der *Celadonit*, s. KLAPROTH (*Beitr.* 4, 239).

Palagonit. $3[Mg,Ca]O,2[Fe^2,Al^2]O^3,6SiO^2,nH^2O$. — Amorph. Spec. Gew. 2,4 bis 2,7, Härte 4 bis 5. Glasglänzend, sehr verschiedenfarben. Die Wassermenge variirt von 11,15 bis 25,24 Proc. Analysen: SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN (*Dessen Vulkan. Gest.*, Göttingen 1853), BUNSEN (*Ann. Pharm.* 61, 265; *Pogg.* 83, 219).

Voigtit. $3FeO,Al^2O^3,3SiO^2,3H^2O$. — Glimmerähnlich. Spec. Gew. 2,91, Härte 2 bis 3. Perlglänzend, lauchgrün. Hält bis 7,54 Proc. MgO, bis 2,04 CaO, bis 8,42 Fe^2O^3. Analysen: SCHMID (*Pogg.* 97, 108), PISANI (*Compt. rend.* 54, 686).

Jollyt. $6(Fe,Mg)O,4Al^2O^3,9SiO^2,12H^2O$. — Amorph. Spec. Gew. 2,61, Härte 3. Dunkelbraun, in dünnen Splittern braunroth, durchsichtig. FeO : MgO = 3 : 2. v. KOBELL (*Münchner Akad. Ber.* 1865, 168).

Prochlorit. $6FeO,6MgO,3Al^2O^3,7SiO^2,9H^2O$. — Hexagonal? Blättrig. Spec. Gew. 2,78 bis 2,96. Härte 1 bis 2. Durchscheinend, in sehr dünnen Blättern durchsichtig. Gras- bis schwarzgrün. Hält bis 5,43 Proc. MnO. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 501 ff.

Corundophilit. $2FeO,4MgO,2Al^2O^3,3SiO^2,6H^2O$. — Monoklinisch. Spaltbar wie Klinochlor. Spec. Gew. 2,90. Härte 2,5. Olivengrün bis graugrün. Durchsichtig bis fast undurchsichtig. Analysen: PISANI (*Sill. Am. J.* [2] 41, 394), SMITH (*daselbst* 42, 92).

Chloritoid. FeO,Al^2O^3,SiO^2,H^2O. — Monoklinisch oder triklinisch? Derb, in blättrigen Aggregaten, deren Individuen nach einer Richtung vollkommen spaltbar sind. Spec. Gew. 3,5 bis 3,6. Härte 5,5 bis 6. Dunkelgrau bis grasgrün (in dünnen Blättern). Hält bis 6,2 Proc. MgO. Analysen in *Dana's Syst.* 505.

Thuringit. $4FeO,2[Fe^2,Al^2]O^3,3SiO^2,4H^2O$. — Derb oder in treppenförmigen Aggregaten. Spec. Gew. 3,15 bis 3,2. Härte 2,5. Olivengrün. Hält bis 1,85 Proc. MgO, Spuren von K^2O und Na^2O. Analysen: RAMMELSBERG (*Min. Chem.* 851), J. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 18, 376), KEYSER (*das.* 18, 411).

I. *Kieselsaures Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali.* — a. *Glauber's Eisenbaum.* — Bringt man ein Stück trocknes Eisenchlorür in Kieselfeuchtigkeit (durch Schmelzen von 1 Th. Quarz mit 3 Th. kohlens. Kali und Lösen in Wasser erhalten), so erheben sich von demselben sogleich weiße, dünne, band- und fadenförmige Säulen oder Aeste bis zur Oberfläche der Flüssigkeit, daselbst eine Decke bildend; ihre Farbe ist erst grün, dann braun, sie lassen sich nach behutsamem Abgießen der Flüssigkeit aufbewahren. R. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 10, 60). — Auch Eisenchlorid und Eisenvitriol geben Bäume. In der Spitze eines jeden Astes befindet sich eine Gasblase, die durch ihr Aufsteigen das Eisensalz mit sich erhebt. MULDER (*J. pr. Chem.* 22, 41).

			MULDER.		
			a.	b.	c.
6 Fe^2O^3	960	67,8	67,0	67,2	66,7
2 K^2O	188	13,3	13,7		14,7
3 SiO^2	180	12,7	12,7	13,7	13,8
2 CO^2	88	6,2			
$6Fe^2O^3,2K^2O,3SiO^2,2CO^2$	1416	100,0			

Unter a ist der mit bis zur anfangenden Röthung erhitztem Eisenchlorür, unter b der mit weißgebliebenem Eisenchlorür und unter c der mit Eisenvitriol erhaltene Eisenbaum untersucht, nach vorherigem Zerreiben und Auswaschen mit Wasser. MULDER.

b. *Saures.* — Der mit Kieselfeuchtigkeit und Eisenchlorid erhaltene Niederschlag hält 25,3 Proc. Eisenoxyd, 45,3 Kieselerde, 21,1 Kali und 9,9 Kohlensäure. MULDER.

Eisen und Titan.

A. *Eisentitan.* — Ueber den vortheilhaften Einfluß eines Titangehalts auf Eisen und Stahl s. MUSHET (*Chem. News* 1, 231. — *Dingl.* 156, 317). — RILEY (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 387; *J. B.* 1863, 732) wies in verschiedenen Sorten von gutem Roh-

eisen 0,5 bis 1,1 Proc. Titan nach. — Die durch Reduction von Iserit oder Ilmenit mit Kohle erzeugten Legirungen von Titan und Eisen lassen sich gießen, schweißen und walzen. MUSHET (*Technologist*, Nov. 1861, 66; *Dingl.* 164, 75).

B. *Orthotitansaures Eisenoxydul.* — Durch mehrstündiges Schmelzen von 2 Th. Titansäure, 5 Th. Eisenfluorür und sehr überschüssigem Kochsalz im Platintiegel bilden sich äußerst tiefrothe Krystalle, nur schwer von der Gangart zu trennen. Rhombisch. ∞P = etwa 137°30′; außerdem ein Makrodoma. Stahlglänzend, zerrieben ockergelb, von 4,37 spec. Gew., nicht magnetisch und kein Eisenoxyd haltend. Führt man die Schmelzung in offener Schale aus, so bilden sich nur Rutil und fast titanfreies Eisenoxyd. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 59, 733; *J. B.* 1864, 218).

			HAUTEFEUILLE.
2 FeO	144	63,72	64,7
TiO^2	82	36,28	35,3
$Fe^2.O^4.Ti$	226	100,00	100,0

C. *Titans. Eisenoxydul mit Eisenoxyd.* $[Fe,Ti]^2O^3$. — *a. Hexagonal.* — Natürlich als *Menacanit* oder *Titaneisen.* — Krystallisirt rhomboedrisch, und zwar nach den Gesetzen der rhomboedrischen Tetartoedrie. Die Krystalle meist von tafelförmigem Habitus durch Ausdehnung von 0P. — R = 85°40′ bis 86°10′, meistens = 86°. Außerdem —2R, dessen Polkanten durch R abgestumpft werden, —$^1/_2$R, die Polkanten von R abstumpfend; die auch beim Eisenglanze so häufige Deuteropyramide $^4/_3$P2, deren Flächen sämmtliche Combinationskanten zwischen R und —2R abstumpfen würden, erscheint jedoch nur mit der Hälfte ihrer Flächen als Rhomboeder. — R : 0R = 122°23′; R : $\frac{^4/_3P2}{2}$ = 154°0′. — Spec. Gew. 4,5 bis 5. Härte 5 bis 6. Halbmetallglänzend, eisenschwarz, undurchsichtig; bald stark, bald schwach, bald nicht magnetisch. — Löst sich fein gepulvert in concentrirter Salzsäure. Hält bis 4,3 Proc. MnO, bis 13,71 MgO (dies ist jedoch ein vereinzelter Fall). Die Titansäuremenge variirt von 3,55 bis 59 Proc., das Eisenoxydul von 1,5 bis 50,17, das Eisenoxyd von 1.20 bis 93,63 Proc. S. die Analysen von v. KOBELL (*Schw.* 64, 59 u. 245), MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 14, 50), MOSANDER (*Sv. Akad. Handl.* 1829, 220; *Pogg.* 19, 211), DELESSE (*Thèse sur l'empl. de l'anal.* 46), H. ROSE (*Pogg.* 3, 163), KENDALL (*Dana's Syst.*, 2. Edit., 527), PLANTAMOUR (*J. pr. Chem.* 24, 302), HUNT (*Reports of the Geol. Survey of Canada* 1849 u. 1850, 105; 1863, 501), MÜLLER (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 8, 331), DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* 51, 445), RAMMELSBERG (*Pogg.* 104, 497; *Min. Chem.* 406); auch *Dana's Syst.*, 5. Ed., 144 ff.

β. Regulär? — Natürlich als *Iserit.* — Vorkommende Combinationen: O, ∞O. ∞O∞, O. ∞O∞, O. ∞O. — Analysen: RAMMELSBERG (*Dessen Min. Chem.* 419), v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 19, 350), EDWARDS (*Rep. Brit. Assoc.* 1855), VOGEL u. REISCHAUER (*J. B.* 1856, 840). — Gehört vielleicht zu den titanhaltigen Magneteisenarten. Vergl. KNOP (*Ann. Pharm.* 123, 348), MICHAELSEN (*J. pr. Chem.* 90, 107).

D. *Titansaures Eisenoxyd.* — Glüht man feingepulvertes Titaneisen C mit der mehrfachen Menge von Chlorcalcium heftig und befreit die geschmolzene Masse zuerst durch Wasser von Chlorcalcium und Chloreisen, dann durch concentrirte Salzsäure von titans. Kalk, so bleibt titans. Eisenoxyd in langen, stark glänzenden, dunkelstahlblauen, nicht magnetischen Nadeln. Sie lösen sich leicht in glühend schmelzendem halbgesättigtem schwefels. Kali zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich nach dem Erstarren völlig in Wasser löst. Sie ändern sich nicht beim Glühen an der Luft oder im Chlorgase, nicht beim Kochen mit Vitriolöl oder conc. Salzsäure. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 578). — Eine in hexagonalen Tafeln oder eisenschwarzen Lamellen krystallisirende natürliche Verbindung, 47,35 Proc. Fe^2O^3, 53 TiO^2 haltend, untersuchte HESSE (*J. B.* 1856, 839).

E. *Fluortitan-Eisenfluorür.* — Titaneisen C in Flußsäure gelöst und zur Krystallisation gebracht, liefert gelbgrüne, luftbeständige, prismatische (hexagonale?) Krystalle. R. WEBER (*Pogg.* 120, 287; *J. B.* 1863, 211).

			WEBER.
Fe	56	17,08	16,7
Ti	50	15,24	
6 F	114	34,52	35,5
6 H^2O	108	32,96	
$FeF^2,TiF^4,6H^2O$	328	100,00	

F. *Fluortitan-Eisenfluorid.* — Das gelbe wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze giebt beim freiwilligen Verdunsten einen gelben Syrup, dann in gelinder Wärme eine blaßgelbe, krystallische Salzmasse, die beim Wiederauflösen in Wasser zersetzt wird. BERZELIUS.

Titansaurer Eisenoxydul-Kalk. — Der *Perowskit* hält bis 6,23 Proc. FeO. Der *Mengit* hält Titansäure, Zirkonsäure und Eisenoxyd. G. ROSE.

G. *Kiesels. und titansaure Doppelsalze von Eisenoxydul oder -Oxyd, Alkalien, Erdalkalien und Erden.* — Der *Titanit* hält bis 5 Proc. FeO statt CaO. — Der *Keilhauit* ist ein kiesels. und titans. Doppelsalz von CaO, YO, Al^2O^3 und Fe^2O^3, etwa 6,5 Proc. Fe^2O^3 haltend; der *Tscheffkinit* ein solches von CeO, LaO, DiO, FeO und Thorerde, etwa 10 Proc. FeO haltend; für beide wird schwierig eine Formel aufgestellt werden können.

Schorlomit. $4CaO,Fe^2O^3,2TiO^2,3SiO^2(2[Ca^2.O^4.Ti],Fe^2.O^6.(SiO)^3)$? — Derb. Spec. Gew. 3,75 bis 3,86. Härte 7 bis 7,5. Glasglänzend, schwarz. Analysen: WHITNEY (*Boston J. Nat. Hist.* 1849, 6, 46), RAMMELSBERG (*Dessen Min. Chem.* 886), CROSSLEY (*Dessen Min.*, 3. Ed., 692), CLAUS (*Ann. Pharm.* 129, 213).

Eisen und Tantal.

A. *Tantaleisen.* — Durch Weißglühen von Tantaloxyd mit Eisenfeile im Kohlentiegel. — Unvollkommen geflossenes Metall, dem Gußeisen ähnlich, jedoch im Bruche nicht krystallisch; Glas ritzend, spröde, schwierig zu zerschlagen, von dunkelbraunem Pulver. Tritt an Salzsäure sehr langsam das Eisen ab, wobei das Tantal als graues Pulver zurückbleibt. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

B. *Tantalsaures Eisenoxydul.* — a. $Fe.O^2.Ta^2O^4$. — Natürlich als *Tantalit.* — Rhombische Krystalle von prismatischem Habitus durch Ausdehnung der der Hauptaxe parallelen Flächen. — P = 126° und 112½° (Polkante), 91°42′ (Mittelkante); $3\bar{P}{}^3/_2$, $2\breve{P}2$ bilden mit $\breve{P}\infty$, P und $\infty\bar{P}\infty$ eine Zone; $^1/_6\breve{P}\infty$ = 167°36′, $\breve{P}\infty$ = 113°48′, $3\breve{P}\infty$ = 54°10′, $\infty\breve{P}\infty$ eine zweite; die Zone der Hauptaxe wird gebildet durch $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}{}^9/_4$ = 122°53′ und $\infty\breve{P}\infty$. Spaltbarkeit parallel $\infty\breve{P}\infty$, sehr unvollkommen. — Spec. Gew. 7 bis 8. Härte 6 bis 6,5. Fast metallglänzend, eisenschwarz, undurchsichtig. Hält meistens nur Spuren von CaO, MnO, SnO^2, in vereinzelten Fällen bis 9,67 Proc. SnO^2 (statt Ta^2O^5), bis 7,4 MnO (statt FeO). — Analysen: NORDENSKJÖLD (*Berzel. J. B.* 12, 190), JACOBSON u. BROOKS (*Pogg.* 63, 317), WEBER (*das.* 104, 85), ARPPE (*Acta Soc. Sc. Fenn.* 6), BLOMSTRAND (*Acta Univers. Lund.*, 1864 u. 1865), DAMOUR (*Ann. min.* [4] 13, 337), JENTZSCH (*Pogg.* 97, 104), CHANDLER (*Inaug.-Dissert.*), BERZELIUS (*Schw.* 26, 251; 31, 374; *Afhandl.* 4, 172, 205, 207), HERMANN (*J. pr. Chem.* 70, 205), A. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 101, 630; 107, 374), WORNUM (*das.* 63, 317); auch *Dana's Syst.*, 5. Ed., 514 ff.

b. $5FeO,4Ta^2O^5$. — Natürlich als *Tapiolit.* — Krystallisirt tetragonal, isomorph mit Rutil. P = 84°52′ (Mittelkante), 123°1′ (Polkante). Außerdem P∞, 0P, ∞P∞. Aeußerst schief ausgebildete Krystalle, haben monoklinisches Ansehen. Spaltbarkeit nicht vorhanden. — Spec. Gew. 7,36. Härte 6. Diamantglänzend, weiß. Analysen: ARPPE (*Acta Soc. Sc. Fenn.* 6, 590), A. NORDENSKJÖLD (*Oefvers. af Sv. Vetensk. Akad. Förhandl.* 1863, 443).

Eisen und Niob.

Tantal- und niobsaures Eisenoxydul. $Fe.O^2.[Ta,Nb]^2O^5$. — Natürlich als *Columbit.* — Krystallisirt rhombisch, isomorph dem Wolframit; die meistens kurzsäulenförmigen, selten tafelartigen Krystalle stets eingewachsen. Man kennt 24 einfache Formen, von denen folgende die wichtigsten sind. In der Zone der Hauptaxe: $\infty P = 135^\circ 40'$, $\infty P\breve{3} = 101^\circ 26'$, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$; in der Zone der Brachydiagonale: $0P$, $\frac{1}{2}P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$; in der Zone der Makrodiagonale: $0P$, $P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$, die Pyramiden P, $2P$, $3P\breve{3}$, $3\breve{P}{}^3/_2$. — $P = 104^\circ 10'$ und $151^\circ 0'$ (Polkanten), $83^\circ 0'$ (Mittelkante), $\infty P = 135^\circ 40'$; $\infty P\breve{3} = 101^\circ 26'$; $\frac{1}{2}P\breve{\infty} = 161^\circ 0'$ (an den Enden der Hauptaxe), $P\breve{\infty} = 143^\circ 0'$ (ebenso), $2P\breve{\infty} = 112^\circ 26'$ (ebenso), $P\bar{\infty} = 101^\circ 12'$ (ebenso), $2P\bar{\infty} = 62^\circ 40'$. Zwillingsbildung nach dem Gesetze: Zwillingsebene $= 2P\bar{\infty}$. Spaltbarkeit parallel $\infty P\breve{\infty}$ recht deutlich, parallel $\infty P\bar{\infty}$ ziemlich deutlich, parallel $0P$ undeutlich. — Spec. Gew. 5,4 bis 6,5, und zwar wächst das spec. Gew. mit dem Gehalt an Tantalsäure. Härte 6. Halb metallglänzend, eisenschwarz, braun- oder grauschwarz, Strich kirschroth, röthlichbraun bis schwarz. Hält bis 1 Proc. SnO^2, bis 7,17 (gewöhnlich doch weit weniger) MnO statt FeO, kleine Mengen von WO^3, CuO, UO, ZrO^2, MgO, CaO. Das Verhältniß zwischen Nb^2O^5 und Ta^2O^5 variirt von 35 : 1 bis 2 : 1. Vergl. den Analysen von Blomstrand (*Acta Univers. Lund.*, 1864 u. 1865) und Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 5 u. 49). Analysen: Wollaston (*Phil. Trans.* 1809, 246), Schlieper, Avdejef, Jacobson, H. Rose (*Pogg.* 63, 317), Hermann (*J. pr. Chem.* 38, 121; 44, 207; 103, 127; *Bull. Soc. Nat. Moscou* 39, 67), Chandler (*Inaug.-Dissert.*), Oesten (*Pogg.* 99, 117), Hunt (*Sill. Am. J.* [2] 14, 340), Blomstrand (*a. a. O.*), Warren (*Pogg.* 85, 438), Müller (*J. pr. Chem.* 58, 183; 79, 27), Bromeis (*Pogg.* 71, 157), Damour (*Compt. rend.* 28, 353), Nordenskjöld (*Beskrifn. Finl. Min.* 1855, 40); auch *Dana's Syst.*, 5. Ed., 517 ff. — Der *Aeschynit* hält mehrere Proc. FeO statt CeO, LaO, DiO.

Eisen und Wolfram.

A. *Wolframeisen.* — Wolfram läßt sich in jedem Verhältniß mit Eisen legiren, bis sich bei Zusatz von 80 Proc. Wolfram eine bei den erreichbaren Temperaturen unschmelzbare Masse bildet. Durch Zusammenschmelzen von Drehspänen von grauem Gußeisen (oder von weißem unter Zusatz von Kohle) mit Wolframsäure läßt sich ein wolframhaltiger Gußstahl von großer Härte erzeugen. Bernoulli (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 152). (Schon von de Luyart beobachtet.) Ueber den Einfluß eines Wolframgehalts von weniger als 1 Proc. auf Stahl und Roheisen s. Caron (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 143; *J. B.* 1863, 735), Tresca (*das.*), Le Guen (*Compt. rend.* 56, 593; *J. B.* 1863, 735. — *Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 232; *J. B.* 1864, 751. — *Compt. rend.* 64, 619; *J. B.* 1867, 895).

B. *Wolframsaures Eisenoxydul.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Durch Glühen von b. Anthon. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. trocknem Eisenchlorür und 2 Th. Kochsalz. Geuther u. Forsberg (*Ann. Pharm.* 120, 273; *J. B.* 1861, 225). Zettnow (*Pogg.* 130, 30; *J. B.* 1867, 224). — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Wolframsäure und Eisenoxyd in einem raschen Chlorwasserstoffstrome, wodurch die ganze Masse fortgetrieben wird und sich an den kälteren Theilen der Röhre Wolframsäure, magnetisches Eisenoxydoxydul und namentlich wolframs. Eisenoxydul in deutlichen glänzenden Krystallen absetzen. Debray (*Compt. rend.* 55, 288; *J. B.* 1862, 143). — Nach (1) dunkler braun als b, nach (2) bis 3 Mm. lange und dicke, undurchsichtige, stark glänzende, unmagnetische Krystalle von der Form des Wolframits mit geringer Abweichung in den Winkeln, von dunkel violettbraunem Pulver und dem spec. Gew. 7,1. Geuther u. Forsberg.

			Anthon. (1).	Geuther u. Forsberg (2).	Zettnow.
FeO	72	23,68	23,81	24,3	23,68
WO^3	232	76,32	76,19	75,7	
$Fe.O^2.WO^2$	306	100,00	100,00	100,0	

b. *Gewässert.* — Wässriges normales wolframs. Kali giebt mit neutralen Eisenoxydulsalzen einen hellbraunen Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter Verlust der Hälfte seines Wassers dunkler braun wird, nicht durch kalte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, aber völlig durch kochende Säuren unter Ausscheidung der Wolframsäure zersetzt wird, und welcher sich in kochender Phosphorsäure, mit gelber Farbe in warmer Oxalsäure, aber nicht in Wasser löst. Anthon (*J. pr. Chem.* 9, 343).

			Anthon.
FeO	72	20,11	20
WO^3	232	64,80	64
3 H^2O	54	15,09	16
$Fe.O^2.WO^2,3H^2O$	358	100,00	100

c. *Saures.* — Man fällt ein Eisenoxydulsalz durch zweifach-wolframs. Alkali. Der zimmtbraune käsige Niederschlag erhärtet schon unter der Flüssigkeit und trocknet zu rostbraunem Pulver aus, welches beim Glühen unter Wasserverlust und Verdunklung der Farbe zusammenbackt. Nicht in Wasser, aber in heißer wässriger Phosphorsäure und Oxalsäure löslich. Anthon. — Durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit einer heiß gesättigten Lösung des zweifach-wolframs. Ammoniaks erhält man einen ziegelrothen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure zieht daraus das Eisenoxydul, die Wolframsäure zurücklassend; concentrirte Salzsäure nimmt neben Oxydul auch Oxyd auf, unter blauer Färbung der ausgeschiedenen Wolframsäure; kalte Kalilauge zieht die Wolframsäure aus und läßt grünweißes Eisenoxydulhydrat. Ebelmen (*Compt. rend.* 17, 1198).

Geglüht.			Anthon.
FeO	72	13,13	12,73
2 WO^3	464	86,87	87,27
$FeO,2WO^3$	536	100,00	100,00

Lufttrocken.			Anthon.
FeO	72	12,59	12
2 WO^3	464	81,12	82
2 H^2O	36	6,29	6
$FeO,2WO^3,2H^2O$	572	100,00	100

C. *Wolframsaures Eisenoxyd.* — Aus der Lösung von sublimirtem Eisenchlorid durch wolframs. Ammoniak ($3[NH^4]^2O,7WO^3,3H^2O$) als isabellgelbes Pulver fällbar. Nach dem Trocknen bei 100° harte gelbe Masse. Lotz (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 343).

D. *Metawolframsaures Eisenoxyd.* — Löslich; trocknet zu einer unkrystallisirbaren Masse ein. Scheibler (*J. pr. Chem.* 83, 273; *J. B.* 1861, 221).

E. und F. *Dreifach-Schwefelwolfram-Eisensulfür und -Sulfid.* — Dreifach-Schwefelwolframkalium giebt mit Eisenoxydulsalzen eine dunkelgelbe Lösung, mit Eisenoxydsalzen einen dunkelbraunen, voluminösen Niederschlag, zu einem leberbraunen Klumpen austrocknend. Berzelius.

Eisen und Molybdän.

A. *Molybdäneisen.* — Blaugrau, hart, spröde, feinkörnig, magnetisch; bei gleichen Theilen vor dem Löthrohr schmelzbar, nicht bei 2 Th. Molybdän auf 1 Th. Eisen. — $FeMo^2$. — Durch Reduction des entwässerten Salzes C, a in Wasserstoff bei starker Glühhitze. Aschgraues, sehr schwach magnetisches Pulver, von Salzsäure sehr schwierig angreifbar, in heißer concentrirter Schwefelsäure

unter stürmischer Gasentwicklung löslich. Gef. 23,21 Proc. Fe, 76,48 Proc. Mo (Rechn. 23,33, 76.67). STEINACKER. — Auch mehrere Eisensauen halten vorzüglich Eisen mit Molybdän. Vergl. die Analysen von HEINE (*J. pr. Chem.* 9, 176), STROMEYER (*Pogg.* 28, 551), WEHRLE (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 168), STEINBERG (*J. pr. Chem.* 18, 379), GENTH (*das.* 37, 193), STEINACKER (*Ueber einige Molybdänverbind.*, Göttingen 1861, 22 ff.).

B. *Molybdänsaures Eisenoxydul.* — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Eisenvitriol und zweifach-molybdäns. Ammoniak bräunt sich die Flüssigkeit; erst nach längerer Zeit bildet sich unter allmählichem Blauwerden der Flüssigkeit ein gelblicher Niederschlag, nur sehr wenig Eisenoxydul, wesentlich nur Eisenoxyd, Molybdänsäure und Wasser haltend. STEINACKER (*Ueber einige Molybdänverb.*, Göttingen 1861; *J. B.* 1861, 238). — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. molybdäns. Natron mit 3 Th. Eisenchlorür und 2 Th. Kochsalz bilden sich dunkelbraune monoklinische Prismen. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 55; *J. B.* 1863, 218).

			SCHULTZE.
FeO	72	33,33	34,74
MoO^3	144	66,67	
$Fe.O^2.MoO^2$	216	100,00	

C. *Molybdänsaures Eisenoxyd.* — Das von OWEN (*Compt. rend.* 35, 50; *J. B.* 1852, 887) untersuchte, in faserigen Massen vorkommende natürliche ist nach GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 28, 242; *J. B.* 1859, 804) wahrscheinlich nur ein Gemenge von Molybdänocker und Brauneisenstein. Vergl. DANA (*Syst.*, 5. Ed., 186). — Eisenchlorid wird durch molybdäns. Kali braun gefällt. SCHEELE. — a. $Fe^2O^3,4MoO^3,7H^2O$. — Aus einer neutralen Eisenchloridlösung scheidet saures molybdäns. Ammoniak sofort einer voluminösen, hellschwefelgelben Niederschlag, sich beim Erwärmen rasch absetzend, in einem großen Ueberschuß beider Fällungsmittel, namentlich beim Erwärmen löslich. Allmählich zum schwachen Rothglühen erhitzt, verliert er sein Wasser, wird dabei röthlichgelb, beim Erkalten wieder grünlichgelb; bei starker Rothgluth schmilzt er ohne Zersetzung und erstarrt dann zu einer grünbraunen, krystallisch-strahligen Masse, die in Wasserstoff geglüht zu $FeMo^2$ reducirt wird. Fast unlöslich in Wasser, langsam löslich in kalter, leicht in heißer Salzsäure und Salpetersäure. Verdünnte Säuren ziehen bei längerer Einwirkung in der Kälte das Eisenoxyd aus und lassen ziemlich reine Molybdänsäure. Das geglühte Salz wird von den Lösungsmitteln schwer angegriffen. STEINACKER. — b. $Fe^2O^3,5MoO^3,16H^2O$. — Eine Lösung von dreifach-molybdäns. Kali wird auf Zusatz von Eisenvitriollösung schnell blau, braun und nach und nach hellbraun, indem das Eisenoxydul die Molybdänsäure reducirt. Leitet man aber sogleich Chlor in die gemischten Flüssigkeiten, so bildet sich sofort ein voluminöser, nicht krystallischer, durch Chlor sich nicht verändernder Niederschlag, während die Flüssigkeit grüngelb wird. Lufttrocken bildet er ein leichtes gelbes Pulver, das bei 100° 18,61 Proc. ($12H^2O = 18,49$) Wasser verliert, bei stärkerem Erhitzen wird es unter Verlust alles Wassers grünlichgelb; beim Glühen im Platintiegel schmilzt es unter theilweiser Verflüchtigung der Molybdänsäure. — Sehr schwer löslich in Wasser. STRUVE (*Petersb. Acad. Bull.* 12, 142; *J. B.* 1854, 346).

a.			STEINACKER.	b.			STRUVE.
Fe^2O^3	160	18,91	18,93	Fe^2O^3	160	13,70	13,88
4 MoO^3	576	66,20	66,23	5 MoO^3	720	61,65	61,59
7 H^2O	126	14,89	14,76	16 H^2O	288	24,65	24,53
$Fe^2O^3,4MoO^3,7H^2O$	862	100,00	99,92	$Fe^2O^3,5MoO^3,16H^2O$	1168	100,00	100,00

D. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Eisensulfür.* — Bildet sich wegen Eisengehalt des Molybdänglanzes beim Erhitzen von kohlens. Kali mit gleichviel Schwefel, etwas Kohle und viel überschüssigem Molybdänglanz behufs Darstellung von Dreifach-Schwefelmolybdänkalium. Ist letzteres aus der geglühten Masse größtentheils durch Wasser ausgezogen, so löst sich auch die Eisenverbindung, die Flüssigkeit dunkel weinroth färbend, und wird beim Abdampfen durch die zugleich darin vorhandene Kaliumverbindung als schwarze Gallerte gefällt. Diese löst sich in Wasser leicht zu einer weinrothen Flüssigkeit, die sich an der Luft sehr verdunkelt, sich im verdünnten Zustande sehr leicht unter Absatz eines blaß rostgelben Pulvers zersetzt. In dasselbe Pulver verwandelt sich die schwarze Gallerte beim Eintrocknen. Berzelius.

E. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Eisensulfid.* — Durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mit wässrigem Dreifach-Schwefelmolybdänkalium. — Dunkelbrauner Niederschlag; nach dem Trocknen schwarz, von braunem Pulver. Entwickelt bei der Destillation viel Schwefel und läßt eine graue glänzende, dem Wasserblei ähnliche Masse. Löst sich im Ueberschuß des wässrigen Dreifach-Schwefelmolybdänkaliums mit schwarzer Farbe, fällt jedoch in 24 Stunden meistens wieder nieder. Berzelius.

F. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Eisensulfür.* — Nur wenn das Eisenoxydulsalz überschüssig ist, erzeugt das wässrige Vierfach-Schwefelmolybdänkalium einen rothen Niederschlag.

G. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Eisensulfid.* — Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes. Rother Niederschlag. Berzelius.

H. *Molybdänsaures Ammonium-Eisenoxyd und Kalium-Eisenoxyd.* — Kocht man eine Lösung von dreifach-molybdäns. Kali oder Ammoniak mit Eisenoxydhydrat, so löst sich dieses nach und nach zu einer orangefarbigen Lösung, die beim Abdampfen zuerst rothbraune krystallische, in Wasser leicht lösliche Eisenoxydverbindungen liefert, dann die Doppelsalze als mikroskopische gelblichweiße Krystalle, den entsprechenden Thonerdeverbindungen ähnlich, doch immer durch basische Verbindungen verunreinigt. Struve.

Eisen und Vanadin.

Vanadin ist bis zu etwa 0,7 Proc. in aus oolithischen Erzen erblasenem Roheisen gefunden. Riley (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 21; *J. B.* 1864, 232).

A. *Metavanadins. Eisenoxydul?* — Eisenoxydulsalze geben mit metavanadins. Kali einen dunkelgrünbraunen Niederschlag, in Salzsäure mit grüner Farbe löslich, vielleicht vanadigs. Eisenoxyd; mit zweifach-vanadins. Kali geben sie einen grünen Niederschlag, welcher allmählich grau, dann nach 24 Stunden gelb und krystallisch wird, unter erst grüner, dann gelber Färbung der Flüssigkeit. Berzelius.

B. *Metavanadinsaures Eisenoxyd.* — Metavanadins. Kali giebt mit neutralem schwefels. Eisenoxyd einen strohgelben, etwas in Wasser löslichen Niederschlag. Auch zweifach-vanadins. Kali giebt einen strohgelben Niederschlag, welcher jedoch bald krystallisch wird. Berzelius (*Pogg.* 22, 59).

Eisen und Chrom.

A. *Chromeisenoxyd-Eisenoxydul.* — Werden 5 Th. Chromoxyd, 3 Th. Eisenoxyd, 8 Th. Borsäureanhydrid und 1 Th. Weinsäure auf einem Platinblech der stärksten Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, so daß die meiste Borsäure verflüchtigt wird, so erhält man eine schwarze krystallische, nicht magnetische Masse, aus welcher Salzsäure nach längerem Kochen nur Spuren von Eisenoxyd zieht. Schwarze, äußerst kleine reguläre Oktaeder von 4,97 spec. Gew. Ebelmen (*Mém. présentés par div. sav. à l'acad. des sc.* 13, 530).

	Ebelmen.	Sauerstoff.	
Cr^2O^3	62,8	19,65	21
Fe^2O^3	4,6	1,35	
FeO	31,6	7,00	7
$FeO,[Cr^2,Fe^2]O^3$	99,0		

B. *Chromoxyd-Eisenoxy* — Chroms. Kali giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen gelbbraunen Niederschlag, aus welchem Kali keine Chromsäure auszieht und welcher sich in Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löst. VAUQUELIN.

C. *Chromsaures Eisenoxyd.* — a. *Basisches.* — Braunes Pulver, welches durch Wasser, besonders durch heißes, in sich lösende Chromsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zersetzt wird. MAUS. — b. Fe^2O^3,CrO^3. — Aus Eisenalaun und chroms. Kali. ELLIOT u. STORER.

c. *Saures.* — Durch Digestion wässriger Chromsäure mit überschüssigem Eisenoxydhydrat erhält man eine braune Lösung, auf 25,06 Th. Eisenoxyd 74,94 Th. Chromsäure haltend, weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durch Kochen zu trüben, die beim Verdunsten eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche Harzmasse läßt. MAUS (*Pogg.* 9, 132).

D. *Kohlenstoff-Chromeisen.* — a. *Chromreicheres.* — 1. Man setzt ein Gemenge von Chromoxyd und Eisenoxyd in einem Kohlentiegel einer sehr heftigen Hitze aus. — 2. Man schmelzt im Kohlentiegel 100 Th. Chromeisenstein mit 70 Th. Kieselerde und 30 Th. Kalk, oder mit 100 Glas oder mit 40 Th. Borax. Diese Flüsse nehmen die dem Chromeisenstein beigemengten Erden zu einer Schlacke auf; je reiner das Erz, um so weniger Fluß ist nöthig; Zusatz von 60 Th. Eisenoxyd vermehrt die Menge des zu erhaltenden Chromeisens. — Hart, spröde, krystallisch, weißer als Eisen und sehr glänzend; minder schmelzbar, minder magnetisch und minder leicht durch Säuren angreifbar als Eisen; alles dieses in um so höherem Grade, je größer das Verhältniß des Chroms. Die nach (1) aus gleichviel Chromoxyd und Eisenoxyd erhaltene Verbindung zeigt krystallischen Bruch, enthält Höhlen mit säulenförmigen Krystallen, ritzt das Glas so stark wie Diamant, ist weißer als Platin, läßt sich im Achatmörser in ein feines metallglänzendes Pulver verwandeln, wird selbst von kochender Salpetersäure sehr wenig angegriffen und läßt sich durch Schmelzen mit Salpeter oxydiren. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 17, 55; *Schw.* 43, 419; *Gilb.* 72, 247).

b. *Chromstahl.* — 1. Die Legirung a liefert beim Zusammenschmelzen mit Gußstahl einen sehr harten, gut zu bearbeitenden Stahl, welcher dann durch Behandlung mit Schwefelsäure schöne damascirte Zeichnungen mit silberweißen Adern erhält. BERTHIER. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Chrom mit 100 Th. Stahl erhält man ein sehr hartes Gemisch, jedoch in der Hitze so hämmerbar wie Eisen, welches sowohl beim Behandeln der polirten Fläche mit Schwefelsäure, als beim bloßen Erhitzen schön damascirt wird. — 3. Das Gemisch aus 1 Th. Chrom und 100 Th. Stahl verhält sich eben so, nur ist es etwas weicher. FARADAY u. STODART.

E. *Chromchlorid-Eisenoxyd.* — Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich schwierig in concentrirter, leicht in verdünnter Chromchloridlösung. Nach kurzer Zeit hält die Lösung $3Fe^2O^3,Cr^2Cl^6$, nach 12 Tagen $9Fe^2O^3,2Cr^2Cl^6$, nach 3 Monaten $15Fe^2O^3,2Cr^2Cl^6$ (gef. 20,82 Proc. Cr^2Cl^6, 79,18 Fe^2O^3; Rechn. 20,89, 79,11). Die Lösung ist tiefroth und verhält sich ähnlich wie die Lösungen des Eisenoxychlorids (III, 356). BÉCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* [3] 57, 311).

F. *Chromoxyd-Eisenoxydul-Magnesia.* — Wie A aus 5 Th. Chromoxyd, 2 Th. Eisenoxyd, 0,55 Th. Magnesia, 6 Th. Borsäureanhydrid, 1 Th. Weinsäure. Schwarze reguläre Oktaeder, welche von Salzsäure nicht, von Schwefelsäure kaum angegriffen werden; nicht magnetisch. EBELMEN.

G. *Chromaluminiumoxyd-Eisenoxydul-Magnesia.* — Natürlich als *Chromeisenstein* oder *Chromit.* — Wie A aus 7,5 Th. Chromoxyd, 1,6 Th. Thonerde, 3 Th. Eisenoxyd, 1,1 Th. Magnesia, 8 Th. Borsäureanhydrid, 1,5 Th. Weinsäure. Man erhält eine schwarze, mit Krystallen angefüllte Masse; diese wird wiederholt mit einem Gemisch von Schwefel- und Flußsäure, dann mit Wasser ausgekocht, wodurch die Krystalle rein zurückbleiben. Schwarze reguläre Oktaeder ohne Modificationen. Spec. Gew. 4,79. Ritzt Quarz, jedoch schwierig. EBELMEN. — Der natürliche Chromit ist gewöhnlich derb, feinkörnig, seltener krystallisch und bildet dann regelmäßige Oktaeder. Eisen-

bis braunschwarz. Spec. Gew. 4,32 bis 4,5. Härte 5,5. — Das darin enthaltene Eisenoxydul läßt sich nach H. Rose (*Pogg.* 15, 275) nicht durch Glühen in Wasserstoff reduciren, nach Rivot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 188; *J. B.* 1850, 600) gelingt die Reduction durch vierstündiges Glühen des feingepulverten Minerals bei starker Rothgluth im Wasserstoffstrome. Analysen: in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 153, Cloüet (*Compt. rend.* 67, 762), E. Peligot (*das.* 67, 871; *J. B.* 1868, 1003).

	Ebelmen.	Sauerstoff.	
Cr^2O^3	62,22	19,47	23,07
Al^2O^3	7,71	3,60	
FeO	26,04	5,78	7,17
MgO	3,47	1,39	
$[Fe,Mg]O,[Cr^2,Al^2]O^3$	99,44		

H. *Kieselsaure Chrom-Eisenoxyd-Thonerde.* $4[Cr^2,Fe^2,Al^2]O^3,9SiO^2,18H^2O$. — Natürlich als *Wolchonskoit.* — Amorph, blaugrün. Hält bis 7,2 Proc. MgO. Vergl. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 509.

Eisen und Uran.

Uraneisen? — Man fällt ein Gemisch eines Eisensalzes mit einem Uransalze durch Ammoniak und reducirt die beiden gefällten Oxyde in der Glühhitze durch Wasserstoffgas. Der Rückstand [ob Verbindung oder Gemenge?] verbrennt nach dem Erkalten sehr lebhaft an der Luft. Arfvedson.

Der *Hjelmit*, der *Yttrotantalit*, der *Samarskit* und der *Euxenit* sind tantals. oder tantals. und niobs. Salze von sehr vielen Basen, unter welchen zuweilen nicht unbedeutende Menge FeO und UO. Vergl. *Dana's Syst.*, 5. Ed., 519 ff.

Eisen und Mangan.

A. *Manganeisen.* — Durch Aufnahme von Mangan wird das Eisen weißer und spröder und verliert bei ungefähr 22 Proc. Mangangehalt seinen Magnetismus. Mushet. — Die Legirungen $FeMn^2$ und $FeMn^4$ lassen sich durch mehrstündiges Weißglühen von Braunstein, Holzkohle und feinzertheiltem Eisen, nach den erforderlichen Verhältnissen gemengt, unter Flußspath, Kochsalz oder Kohlenlösche, in Graphittiegeln darstellen. Nach dem Erkalten erhält man einen mit grünlicher Schlacke bedeckten Regulus. Auch läßt sich die Legirung noch flüssig ausgießen. Vollkommen homogen, von deutlich krystallischer Structur, härter als Quarz und der härteste Stahl, stahlgrau bis silberweiß, ziemlich spröde. Nimmt ausgezeichnete Politur an, schmilzt bei Rothgluth; an der Luft unveränderlich, oxydirt sich selbst nach Jahren nicht, auch unter Wasser nur oberflächlich. Vermehrt, selbst in kleiner Menge, die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Stabeisens und Stahls. Prieger (*Armengaud's Génie industr.*, Avril 1865, 213; *Chem. Centr.* 1865, 792). Vergl. Kohn (*Engin.* 1870, 194).

B. *Manganhaltiges Magneteisen.* $[Fe,Mn]O,Fe^2O^3$. — Natürlich als *Eisenmulm.* — Schwarze, pulvrige, stark abfärbende Masse von 3,76 spec. Gew., bis 17,62 MnO haltend. Analyse: Genth (*Ann. Pharm.* 66, 277).

Uebermangans. Kali erleidet durch Eisenchlorid keine Veränderung. Frommherz. — Eisenspath kann bis 25,3 Proc. MnO, Manganspath bis 15 Proc. $Fe.O^2.CO$ halten.

C. *Phosphorsaures Eisen-Manganoxydul.* $[Fe,Mn]^5H^2.O^{12}.(PO)^4,4H^2O$. — Natürlich als *Hureaulit.* — Monoklinisch; gewöhnliche Combination ∞P (= 61°0'), 0P, $P\bar{\infty}$ (= 96°45'); häufig auch tafelartig durch Auftreten von vorherrschendem $\infty P\infty$. Letztere und ∞P vertical gestreift. Spaltbarkeit? — Spec. Gew. 3,19 bis 3,2. Härte 3,5. Bräunlichorange, violettroth bis fast farblos. Durchsichtig. Fe : Mn = 1 : 5. Analysen: Dufrénoy (*Ann. Chim. Phys.* 41, 338), Descloizeaux u. Damour (*daselbst* [3] 54, 293).

D. *Schwefelsaures Eisen-Manganoxydul* s. Eisenvitriol (III, 339).

E. *Phosphorsaures Eisen-Manganoxydul mit Manganfluorür und -Chlorür.* — a. *Eisenmangan-Wagnerit.* $3([Mn,Fe]^3.O^6.[PO]^2),MnCl^2$. — Man schmelzt Phosphorsäureglas mit Eisenchlorür und Manganchlorür. Hält 59,6 Proc. $Mn^3.O^6.(PO)^2$, 13,5 $Fe^3.O^6.(PO)^2$, 26,9 $MnCl^2$. Deville u. Caron (*Compt. rend.* 47, 985; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 443; *J. B.* 1858, 73; 1863, 145). — b. *Eisenapatit.* $3([Mn,Fe]^3.O^6.[PO]^2),MnF^2$. — Man schmelzt in einem Kohlentiegel 2 Th. Eisenchlorür und 8 Th. phosphors. Eisenoxydul (durch Zusammenschmelzen von 13 Th. trocknem Eisenvitriol mit 36 Th. gewöhnlichem phosphors. Natron und Kochsalz im Ueberschuß erhalten) mit überschüssigem Manganfluorür. Durchscheinende röthliche Tafeln. Hält 36,4 Proc. P^2O^5, 9,2 FeO, 45,2 MnO, 5,3 Mn, 3,9 F. Ein chlorhaltiger Eisenapatit läßt sich nicht erhalten. Deville u. Caron.

F. *Gemischte schwefelsaure Eisen-Manganoxyduldoppelsalze mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak.* — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Fast farblos, zuweilen mit einem Stich ins Grünliche. Oxydirt sich an der Luft. Gef. 13,27 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,20 FeO, 9,08 MnO, 40,89 SO^3, 27,56 H^2O (Rechn. 13,28, 9,19, 9,07, 40,87, 27,59). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Wie a. Gef. 21,72 Proc. K^2O, 8,30 FeO, 8,19 MnO, 36,91 SO^3, 24,88 H^2O (Rechn. 21,69, 8,30, 8,19, 36,91, 24,91). Vohl.

G. *Phosphorsaures Eisen-Manganoxydul-Lithion.* $[Fe,Mn,Li^2]^3.O^6.(PO)^2$. — Natürlich als *Triphylit.* — Rhombisch, fast nur in individualisirten Massen und grobkörnigen Aggregaten. Tschermak erkannte $\infty P = 133^o$, $\infty P\breve{2} = 98^o$, $P\breve{\infty} = 79^o$, $2P\breve{\infty} = 93^o$, 0P, $\infty P\breve{\infty}$. Spaltbarkeit parallel ∞P und $\infty P\breve{\infty}$ unvollkommen, parallel 0P vollkommen. — Spec. Gew. 3,55 bis 3,56. Härte 4 bis 5. Fettglanz, kantendurchscheinend. Grünlichgrau oder bläulich, oft äußerlich in Folge von Verwitterung bräunlichschwarz (*Pseudotriplit*). Hält oft K und Na statt eines Theils des Lithiums. Analysen: Berzelius u. N. Nordenskjöld (*Berzel. J. B.* 15, 211), Fuchs (*J. pr. Chem.* 3, 98; 5, 219), Rammelsberg (*Pogg.* 85, 439), Baer (*Arch. Pharm.* [2] 57, 374), Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 1, 506), Gerlach (*Zeitschr. ges. Naturw.* 9, 149; *J. B.* 1857, 685), Oesten (*Pogg.* 107, 438). Diese Analysen und andere von veränderten Triphyliten s. in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 542 f.

Der *Wagnerit* hält bis 4,6 Proc. FeO statt MgO.

H. $Fe.Mn^2.O^6.(PO)^2,[Fe,Mg,Ca]F^2$. — *Triplit.* — Rhombisch, unvollkommen krystallisirt. Spec. Gew. 3,44 bis 3,8. Härte 4 bis 5,5. Braun bis schwarz. Analysen: Berzelius (*Schw.* 27, 70), Fuchs (*J. pr. Chem.* 18, 499), Bergemann (*das.* 79, 414), v. Kobell (*das.* 92, 390), Rammelsberg (*Dessen Handwörterb.*, 4. Suppl., 247).

I. $6FeO,2MnO,2Al^2O^3,3P^2O^5,15H^2O$. — *Childrenit.* — Rhombisch, von hexagonalem Habitus, dadurch, daß die in den Combinationen vorherrschenden beiden Formen P und das Brachydoma $2P\breve{\infty}$ sich zu einer Combination vereinigen, die einer hexagonalen Pyramide ähnlich ist; außerdem 0P, $\infty P\breve{\infty}$ und selten $^2/_3P$, sowie $^3/_2P\breve{3}/_2$. — $0P : 2P\breve{\infty} = 127^o53'$; $0P : P = 131^o4'$; $0P : {}^2/_3P = 142^o35'$; $P : P = 130^o4'$ $102^o41'$ (Polkanten), $97^o52'$ (Basis); $2P\breve{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) $= 75^o46'$. — Spec. Gew. 3,18 bis 3,24. Härte 4,5 bis 5. Gelbweiß bis braunschwarz, glasglänzend, durchscheinend. Analyse: Rammelsberg (*Pogg.* 85, 435).

K. *Kieselsaures Eisen-Manganoxydul.* — Bildet den Hauptbestandtheil verschiedener Schlacken. Siehe Krämer (*Arch. Pharm.* [2] 79, 269; *J. B.* 1854, 776), Jackson (*Sill. Am. J.* [2] 19, 358; *J. B.* 1855, 924), List (*Dingl.* 182, 121; *J. B.* 1866, 827), H. Scheerer (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 30, 21). — a. *Knebelit.* $Fe^2.O^4.Si$, $Mn^2.O^4.Si$. — Krystallische Masse von 3,7 bis 4,1 spec. Gew. Härte 6,5. Grau, roth, braun und grün bis schwarz, undurchsichtig bis durchscheinend. Analysen: Döbereiner (*Schw.* 21, 49), Erdmann (*Dannemora Jernmalmsfält* 54). — b. *Eisenmangan-Chrysolith.* $6(Fe^2.O^4.Si),Mn^2.O^4.Si,[Ca,Mg]^2.O^4.Si$. Erdmann (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848). — c. *Ekmannit.* $4[Fe,Mn]O,3SiO^2,3H^2O$. — Blättrig; Härte und Glanz wie Chlorit; grasgrün bis schwarz. Analysen: Igelström (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1865; *Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 26, 21). — Der *Rhodonit* hält bis 8 Proc. FeO statt MnO. Der *Neotokit* ist ein veränderter Rhodonit. Vergl. *Dana's Syst.*, 5. Ed., 491. Der *Klipsteinit* ist ein Mangansilicat mit 4 bis 9 Proc. Eisenoxyd.

L. *Verschiedene eisen- und manganhaltige Doppelsalze.* — Der *Helvit* hält bis 8 Proc. Eisenoxydul für Manganoxydul.

Spessartit. $FeO,2MnO,Al^2O^3,3SiO^2$. — *Mangangranat.* Krystallform s. Almandit (III, 404). Tief hyazinthroth bis braunroth. Spec. Gew. 4,13 bis 4,38. Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 268.

Partschinit. $FeO,2MnO,Al^2O^3,3SiO^2$. — Monoklinisch, von dem Habitus der Augitkrystalle. $\infty P = 91^\circ 52'$; $P\bar{\infty}$ zur Hauptaxe $= 51^\circ 16'$; P (klinodiagonale Polkante) $= 116^\circ$. — Spec. Gew. 4,01. Härte 6,5 bis 7. Gelblich bis röthlich, halbdurchsichtig. Analysen: v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 12, 480).

Piemontit. $6CaO,4[Fe^2,Mn^2,Al^2]O^3,9SiO^2$. — Monoklinisch, eine Varietät des Epidots. $\infty P\infty : -P\infty = 115^\circ 20'$; $-P\infty : {}^5/_3 P\infty = 98^\circ 50'$; $\infty P\infty : {}^5/_3 P\bar{\infty} = 145^\circ 37'$. Spaltbar parallel $\infty P\infty$ vollkommen, parallel $-P\infty$ weniger gut. — Spec. Gew. 3,4, Härte 6,5. Röthlichbraun bis schwarz, Strich kirschroth, glasglänzend, halbdurchsichtig. Analysen: Sobrero (*Berzel. J. B.* 20, 231), Hartwall (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 171), Geffken (*Pogg.* 16, 483), Deville (*Ann. Chim. Phys.* 43, 13).

Babingtonit. $9([Fe,Mn,Ca].O^2.SiO),Fe^2.O^6.(SiO)^3$. — Triklinisch, in kurzsäulenförmigen Krystallen. In der Zone der Hauptaxe liegen $\infty,'P$, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P,'$, $\infty P\breve{\infty}$; an den Enden der Hauptaxe eine Zuschärfung, die mit $\infty P\bar{\infty}$ in einer Zone liegt, deren Flächen sich unter $150^\circ 10'$ schneiden. — $\infty P\bar{\infty} : \infty,'P = 132^\circ 34'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P,' = 136^\circ 42'$; $\infty,'P : \infty P,' = 90^\circ 24'$. — Spec. Gew. 3,36. Härte 5,5 bis 6. Glasglänzend, tief grünschwarz. Analysen: Arppe (*Berzel. J. B.* 22, 205), Thomson (*Phil. Mag.* 27, 123), Rammelsberg (*Pogg.* 103, 287, 304). — Dieselben Bestandtheile und Titansäure hält der *Astrophyllit*, dessen Formel unsicher ist.

Pyrosmalit. $10(Fe.O^2.SiO),10(Mn.O^2.SiO),Fe^2O^3,Fe^2Cl^6,8H^2O$. — Hexagonal; es herrscht die Combination ∞P, $0P$ vor, bald säulenförmig, bald tafelartig; daneben mehrere Pyramiden. $P = 101^\circ 34'$ (Basis). Spaltbar parallel $0P$ vollkommen, parallel ∞P unvollkommen. Auch derb. — Spec. Gew. 3 bis 3,2. Härte 4 bis 4,5. Bräunlichgrün, lichtbräunlich, gewöhnlich äußerlich braun. Analysen: Hisinger (*Afhandl.* 4, 317; vergl. *Rammelsberg's Min. Chem.* 875), Lang (*J. pr. Chem.* 83, 424), Wöhler (*Ann. Pharm.* 156, 85; *Chem. Centr.* 1870, 740).

M. *Wolframsaures Eisenmanganoxydul.* — a. $4RO,3WO^3$. — *α. Ferberit.* — Derb mit einigen unvollkommenen Krystallflächen, Spaltbarkeit vollkommen monotom. Spec. Gew. 6,8 bis 7,1. Härte 4 bis 4,5. Glas- bis halbmetallglänzend; schwarz, undurchsichtig. Hält 8 At. FeO auf 1 At. MnO. Analysen: Liebe (*Jahrb. Min.* 1863, 611), Rammelsberg (*J. pr. Chem.* 92, 263). — *β. Megabasit.* — Rhombisch mit den Winkeln des Wolframits. Spec. Gew. 6,45 bis 6,97. Härte 3,5 bis 4. Glasglänzend, braunroth bis gelbbraun, rothbraun bis hyazinthroth durchscheinend. Hält 1 At. FeO auf 4 At. MnO. Analysen: Rammelsberg (*Dessen Handwörterb.*, 3. Suppl., 127).

b. *Normales.* $R.O^2.WO^2$. — *Wolframit.* — Lange für rhombisch mit monoklinem Habitus angesehen, aber von Descloizeaux für wirklich monoklinisch erkannt. Habitus kurzprismatisch durch Vorwalten der Zone der Hauptaxe, in welcher $\infty P\infty$, $\infty P2$, ∞P liegen; an den Enden der Hauptaxe waltet vor $-{}^1/_2 P\infty$, daneben weniger entwickelt ${}^1/_2 P\infty$; außerdem erscheint ziemlich entwickelt das Klinodoma $P\breve{\infty}$ und die Hemipyramiden $-P$ und $-2P2$. — $\infty P : \infty P = 100^\circ 37'$; $-{}^1/_2 P\infty : \infty P\infty = 118^\circ 6'$; ${}^1/_2 P\infty : \infty P\infty = 117^\circ 6'$; $\infty P2 : \infty P\infty = 157^\circ 28'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = 98^\circ 6'$. Die Krystalle sind oft schalenförmig gebildet. Zwillinge meistens nach dem Gesetze: Zwillingsaxe = Hauptaxe, Verwachsungsfläche = Orthopinakoid; seltener so, daß die Zwillingsaxe eine Normale auf ${}^2/_3 P\breve{\infty}$ ist. Spaltbar parallel $\infty P\breve{\infty}$ recht vollkommen, parallel $\infty P\infty$ unvollkommen. — Spec. Gew. 7,2 bis 7,54. Härte 5 bis 5,5. Dunkelgraulich oder bräunlichschwarz, Strich röthlich- oder schwärzlichbraun, halbmetallglänzend, undurchsichtig; zuweilen schwach magnetisch. Hält zuweilen 1 At. FeO auf 4 At. MnO, gewöhnlich 2 FeO : 3 MnO, jedoch auch 2 FeO : 1 MnO, 3 FeO : 1 MnO (vergl. *γ*), 4 FeO : 1 MnO (vergl. *β*), 5 FeO : 1 MnO, 7 FeO : 1 MnO (vergl. *α*). Analysen: Berzelius (*Schw.* 16, 476), Schaffgotsch (*Pogg.* 52, 475), Petzold (*das.* 93, 474), Bernoulli (*das.* 111, 603), Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 505), Rammelsberg (*Dessen Handwörterb.*, 2. Suppl., 175), Kussin (*das.*, 3. Suppl., 127), Kerndt (*J. pr. Chem.* 42, 81), Schneider (*das.* 49, 322), Weidinger (*Zeitschr. Pharm.* 1855, 71), Genth (*Sill. Am. J.* [2] 28, 253), Pöpplein (*Mining Mag.* [2] 1, 359), Rodmann (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 602, daselbst auch die übrigen Analysen).

α. $7(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$. — Durch Zusammenschmelzen von 4 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür, 8 Th. Kochsalz. Ziemlich große, dunkle Krystalle, von dunklerem Pulver als *β*. GEUTHER u. FORSBERG (*Ann. Pharm.* 120, 277; *J. B.* 1861, 225 ff.). Vergl. *ε*. — *β*. $4(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$. — Wie *α* aus 2 Th. wolframs. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Chlormangan, 8 Th. Kochsalz. Nicht sehr große, stark glänzende, dunkelbraun durchscheinende Krystalle, manchmal Zwillinge, von dunkelbraunem Pulver. GEUTHER u. FORSBERG. Modificirte rhombische Prismen. ZETTNOW.

			Geuther u. Forsberg.	
		α		
7 FeO	504	20,7	21,8	
MnO	71	2,9	3,0	
8 WO^3	1856	76,4		
$7(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$	2431	100,0		

		β.	Geuther u. Forsberg.	
4 FeO	288		19,0	19,3
MnO	71		4,7	4,9
5 WO^3	1160		76,3	75,8
$4(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$	1519		100,0	100,0

γ. $3(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür, 5 Th. wolframs. Natron und 6 Th. Kochsalz erhält man braune eisenrahmähnliche Krystalle. Werden diese mit einer gleichen Menge von Mangan- und von Eisenchlorür umgeschmolzen, so bilden sich größere, compacte, kurze, schwarze Krystalle. GEUTHER u. FORSBERG. — *δ*. $3(Fe.O^2.WO^2),2(Mn.O^2.WO^2)$. — Aus 1 Th. wolframs. Natron, 1 Th. Manganchlorür, 1 Th. Eisenchlorür und 2 Th. Kochsalz. Große, selbst bei Anwendung von nur 1 Grm. wolframs. Natron 5 bis 6 Mm. lange, dunkle, an den Kanten bräunlich durchscheinende Krystalle. Zuweilen Zwillinge. Von violettbraunem Pulver und 7,0 spec. Gew. Vergl. *ε*. GEUTHER u. FORSBERG.

	γ.	Geuther u. Forsberg.	
3 FeO	216	17,8	17,9
MnO	71	5,8	7,6
4 WO^3	928	76,4	
$3(Fe.O^2.WO^2),Mn.O^2.WO^2$	1215	100,0	

	δ.	Geuther u. Forsberg.	
3 FeO	216	14,2	14,4
2 MnO	142	9,4	9,6
5 WO^3	1160	76,4	
$3(Fe.O^2.WO^2),2(Mn.O^2.WO^2)$	1518	100,0	

ε. $Fe.O^2.WO^2,Mn.O^2.WO^2$. — 1. Aus 4 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür, 8 Th. Kochsalz. ZETTNOW (*Pogg.* 130, 250; *J. B.* 1867, 219). Dieses Gemisch giebt nach GEUTHER u. FORSBERG das Salz *α*. — 2. Aus 1 Th. wolframs. Natron, 1 Th. Eisenchlorür, 1 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz. ZETTNOW. Nach GEUTHER u. FORSBERG erhält man so das Salz *δ*. — Sehr beständige, schöne glänzende Krystalle von der Form des wolframs. Eisenoxyduls. Die Enden der Krystalle etwas zerfressen. ZETTNOW. — *ζ*. $Fe.O^2.WO^2,2(Mn.O^2.WO^2)$. — Aus 2 Th. wolframs. Natron, 3 Th. Manganchlorür, 1 Th. Eisenchlorür, 8 Th. Kochsalz. Schwarze Krystalle von cacaobraunem Pulver. GEUTHER u. FORSBERG.

		ε.	Zettnow.
FeO	72	11,86	11,96
MnO	71	11,70	11,90
2 WO^3	464	76,44	76,22
$Fe.O^2.WO^2,Mn.O^2.WO^2$	607	100,00	100,08

	ζ.	Geuther u. Forsberg.	
FeO	72	7,9	7,8
2 MnO	142	15,6	16,6
3 WO^3	696	76,5	
$Fe.O^2.WO^2,2(Mn.O^2.WO^2)$	910	100,0	

η. $Fe.O^2.WO^2,7(Mn.O^2.WO^2)$. — Aus 4 Th. wolframs. Natron, 7 Th. Manganchlorür, 1 Th. Eisenchlorür, 8 Th. Kochsalz. Kleine, braun bis schwarz erscheinende Krystalle. GEUTHER u. FORSBERG.

		η.	GEUTHER u. FORSBERG.	
FeO	72	3,0	3,0	
7 MnO	497	20,5	21,3	
8 WO^3	1856	76,5		
$Fe.O^2.WO^2,7(Mn.O^2.WO^2)$	2425	100,0		

N. *Molybdänsaures Eisen-Manganoxydul.* — Gleiche Theile Eisen- und Manganchlorür mit molybdäns. Natron und Kochsalz zusammengeschmolzen, liefern ein schön blutrothes, in Gruppen monoklinischer Tafeln krystallisirendes Doppelsalz. Bei Anwendung von weniger Eisenchlorür wird das Salz heller, dem Mangansalze ähnlich; durch Ueberschuß von Eisenchlorür dunkler, wie das Eisensalz. Diese Doppelsalze oxydiren sich beim Auswaschen, besonders die manganreicheren. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 56; *J. B.* 1863, 217).

Eisen und Arsen.

A. *Arseneisen.* — 1 At. Arsenopyrit, $Fe^2As^2S^2$, mit wenig Borax im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, verliert 1 At. Schwefel und 1½ At. Arsen. Der krystallische, spröde, sehr magnetische, blaß graugelbe Rückstand besteht aus FeS und Fe^4As^2; letzteres bleibt zurück, wenn man die Masse so lange mit concentrirter Salzsäure kocht, als sich Schwefelwasserstoff entwickelt, in schwarzgrauen Metallschuppen (59 Proc. Eisen auf 41 Proc. Arsen haltend); diese treten an die Salzsäure bei längerem Kochen unter Wasserstoffgasentwicklung noch die Hälfte des Eisens ab, so daß, nicht weiter durch Salzsäure angreifbares FeAs bleibt (41,9 Proc. Eisen auf 58,1 Proc. Arsen). — Beim Weißglühen des Arsenikkieses mit der 6-fachen Menge Blei im Kohlentiegel erhält man eisenfreies Blei, durch wenig Arsen und Schwefel etwas spröde, und eine dichte, körnige, gelbgraue, sehr magnetische Masse, welche 67 Proc. Eisen, 25 Arsen und 8 Schwefel hält und bei langem Kochen mit Salzsäure Fe^4As^2 als schwarzes Pulver läßt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 62, 113; *J. pr. Chem.* 10, 13). — a. Fe^2As^2. — 56 Th. Eisenfeile mit 108 Th. Arsen bei abgehaltener Luft geglüht, halten 76,16 (Rechn. 75) Th. Arsen zurück. GEHLEN. Das gebildete Arseneisen ist nicht geschmolzen, weiß, sehr spröde und leicht zu pulvern. BERGMAN. GEHLEN.

b. $FeAs^2$ oder Fe^4As^6. — Findet sich als *Arsenikeisen* oder *Arsenikalkies.* Metallglänzend, zwischen silberweiß und stahlgrau. Rhombisch, Krystalle von säulenförmigem Habitus. Die gewöhnlichste Form besteht aus $\infty P = 122°26'$, an welchem $P\bar{\infty} = 51°20'$ eine auf die stumpfe Kante aufgesetzte Zuschärfung bildet. Selten erscheint daneben $P\breve{\infty} = 82°21'$. Meist derb und eingesprengt. Spaltbar parallel 0P ziemlich vollkommen, parallel $P\breve{\infty}$ sehr unvollkommen. — Spec. Gew. 6,2 bis 8,7. Härte 5 bis 5,5. Findet sich in einer arsenreicheren Varietät, der Formel $FeAs^2$ annähernd entsprechen, dem *Lölingit*, und in einer arsenärmeren, etwa von der Zusammensetzung Fe^4As^6, dem *Leukopyrit* ZEPHAROWICH's. S. die Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 76 u. 77, woselbst aber die Namen beider Species vertauscht und die Formeln falsch angegeben sind.

B. *Arsenigsaures Eisenoxydul.* — Arsenigs. Ammoniak giebt mit Eisenvitriol einen grünweißen, sich gelblich färbenden Niederschlag, in wässrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe löslich, nicht in arsenigs. Ammoniak und anderen Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Aus Eisenvitriol durch Ammoniak gefälltes und gewaschenes Eisenoxydulhydrat (3 Th. trocknes Oxydul haltend) mit der wässrigen Lösung von 1 Th. arseniger Säure geschüttelt, löst sich theilweise. Das Filtrat [welches wohl saures arsenigs. Eisenoxyd ist, GMELIN] entwickelt im Apparat von MARSH viel Arsen; es giebt mit Schwefelwasserstoff eine dunkelbraune Färbung, die durch Salzsäure wieder verschwin-

det, ohne gelben Niederschlag [fiel nicht wenigstens Schwefel nieder, von der Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul herrührend? Gmelin]; es färbt sich mit Ammoniak gelb, mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak dunkelgelb, ohne Niederschlag, und mit Galläpfeltinctur sogleich schwarz. Guibourt.

C. *Arsenigsaures Eisenoxyd.* — Arsenigs. Eisenoxyd [welches?] löst sich in Aetzkali und Aetzammoniak. Reynoso (*Compt. rend.* 31, 68; *J. B.* 1850, 316). — a. $4Fe^2O^3,As^2O^3,5H^2O$. — 1. Wird aus essigsaurem Eisenoxyd durch freie arsenige Säure oder durch arsenigsaures Alkali gefällt. Die freie Säure fällt das Eisenoxyd aus der essigsauren Lösung vollständig, nicht aus der schwefels., salzsauren oder salpetersauren Lösung. Bunsen. Der aus essigs. Eisenoxyd durch arsenigs. Ammoniak erhaltene Niederschlag läßt sich nur durch anhaltendes Waschen vom essigs. Ammoniak befreien. Simon. — 2. Dasselbe Salz entsteht beim Schütteln von frischgefälltem Eisenoxydhydrat mit wässriger arseniger Säure. Dabei wird 1 Th. in Wasser gelöste arsenige Säure völlig niedergeschlagen durch Eisenoxydhydrat, welches 10 bis 12 Th. trocknes Oxyd hält, auch bei weniger Hydrat ist die Fällung fast vollständig. Bunsen. 1 Th. arsenige Säure erfordert mehr als 6,67 und weniger als 10 Th. Eisenoxyd im Hydratzustande zur Fällung. Guibourt. Ist das Hydrat frisch gefällt, so schlägt die 10 Gr. trocknem Eisenoxydhydrat entsprechende Menge fast 0,8 Gr. arsenige Säure nieder, ist es vor einem Jahre gefällt, nur 0,4 Gr. Auch aus Lösungen, welche Ammoniak, Kali, Natron, schwefels., kohlens. Ammoniak oder Salmiak halten, wird arsenige Säure durch Eisenoxydhydrat gefällt. Fehling (*Arch. Pharm.* [2] 74, 87; *J. B.* 1853, 370).

Nach (1) voluminöser, gelbbrauner, dem Eisenoxydhydrat ähnlicher Niederschlag, zu einer pechschwarzen Masse von ockergelbem Pulver austrocknend. Bunsen. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser und arsenige Säure, doch bleibt immer etwas Säure beim Oxyd zurück. Bunsen. Das nach (2) erhaltene Salz läßt beim Glühen 67 Proc. Eisenoxyd, noch Arsen haltend. Guibourt. Das rückständige Eisenoxyd ist frei von Arsen. Simon (*Pogg.* 40, 442). — Stärkere Säuren lösen das Salz unter Ausscheidung arseniger Säure; Essigsäure ist selbst auf das frischgefällte Salz ohne Wirkung. Bunsen (*Bunsen u. Berthold*, *Das Eisenoxydhydrat*, Göttingen 1834).

			Bunsen.
4 Fe^2O^3	640	68,97	68,28
As^2O^3	198	21,33	21,73
5 H^2O	90	9,70	9,99
$4Fe^2O^3,As^2O^3,5H^2O$	928	100,00	100,00

b. $2Fe^2O^3,3As^2O^3$? — Fügt man zu Eisenvitriol, durch Salpetersalzsäure oxydirt, dann mit Ammoniak neutralisirt, eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in heißer Natronlauge, durch Erkälten von der überschüssigen arsenigen Säure befreit, so entsteht erst nach 12 Stunden ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher zunimmt, wenn man wiederholt die darüber stehende sauer gewordene Flüssigkeit wieder mit Ammoniak neutralisirt, bis sie völlig entfärbt ist. — Im feuchten Zustande dunkelgelb, nach dem Trocknen rubinroth, durchsichtig, hart, von gelbem Pulver. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 11,6 Proc. Wasser; 100 Th. bei 100° getrocknetes Salz entwickeln beim Glühen, neben etwas Wasser, die meiste arsenige Säure und lassen 38,82 Th. Fe^2O^3, welches noch arsenige Säure hält, und bei längerem Glühen nur noch 34,16 Proc. beträgt, aber noch nicht ganz arsenfrei ist. Hiernach ist das wasserfreie Salz als $Fe^2O^3,3As^2O^3$ zu betrachten, und das lufttrockne als $2Fe^2O^3.3As^2O^3+7H^2O$. Das Salz giebt mit Natronlauge eine dunkelrothe Lösung, welche nicht durch Kohlensäure getrübt wird, und welche beim Abdampfen einen röthlichen, völlig in Wasser löslichen Rückstand läßt. Guibourt (*J. Chim. méd.* 15, 306; *N. Br. Arch.* 23, 69).

D. *Arsensaures Eisenoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — Natürlich als *Symplesit*, welcher wie Erythrit (siehe Kobalt und Arsen) krystallisirt. Breithaupt. —

Arsensaures Ammoniak giebt mit schwefligs. Eisenoxydul einen weißen Niederschlag. CHENEVIX. Eisenvitriol und ²/₃-gesättigtes arsens. Natron zersetzen sich nach der Gleichung: $4(Fe.O^2.SO^2) + 4(Na^2H.O^3.AsO) = Fe^3.O^6.(AsO)^2 + 4(Na^2.O^2.SO^2) + FeH^4.O^6.(AsO)^2$. WITTSTEIN (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 15, 185; *J. B.* 1866, 243). — Löst sich sparsam in Ammoniak zu einer sich an der Luft grünenden Flüssigkeit. BERZELIUS. Die ammoniakalische Lösung trübt sich in mehreren Stunden nicht an der Luft. Das Salz löst sich nicht in arsens. Ammoniak und anderen Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

			CHENEVIX.
3 FeO	216	38,99	43
As^2O^5	230	41,51	38
6 H^2O	108	19,50	19
$Fe^3.O^6.(AsO)^2,6H^2O$	554	100,00	100

b. *Drittel-gesättigtes?* — Eisen löst sich in wässriger Arsensäure auf. SCHEELE. Wirkt die Säure wochenlang bei abgehaltener Luft ein, so setzen sich kugelförmig-vereinigte asbestartige Fäden von [¹/₃-gesättigtem?] arsens. Eisenoxydul nebst schwarzen Nadeln von metallischem Arsen ab. FISCHER (*Pogg.* 9, 262). — Bildung s. a.

E. *Arsensaures Eisenoxydoxydul.* — Das Salz D, a, nach dem Auswaschen an der Luft getrocknet, wird zu harten tiefgrasgrünen Stücken, die ein olivengrünes Pulver geben. — Verliert bei 100° den größeren Theil des Wassers und wird dabei graugrün. In der Glühhitze entweicht alles Wasser, ohne Arsensäure. Unlöslich in Wasser, leicht mit goldgelber Farbe in Salzsäure löslich. WITTSTEIN (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 15, 187; *J. B.* 1866, 243).

	Lufttrocken.		WITTSTEIN.
6 FeO	432	17,94	17,49
3 Fe^2O^3	480	19,93	19,29
4 As^2O^5	920	38,21	37,99
32 H^2O	576	23,92	
$6FeO,3Fe^2O^3,4As^2O^5,32H^2O$	2428	100,00	

F. *Arsens. Eisenoxyd.* — a. *Basisches.* — *α.* $16Fe^2O^3,As^2O^5,24H^2O$. — Man kocht b, *β* oder c mit überschüssigem Kali. — Braun, gleich Eisenoxydhydrat. Zeigt beim anfangenden Glühen ein besonders heftiges Erglimmen. Nicht in Ammoniak löslich. BERZELIUS. — *β.* $2Fe^2O^3,As^2O^5,12H^2O$. — Natürlich als *weißer Eisensinter.* — Man oxydirt das Salz D, a (das BERZELIUS für ²/₃-gesättigtes arsens. Eisenoxydul ansah) mit Salpetersäure und dampft ab, oder fällt die salpeters. Lösung mit Ammoniak. BERZELIUS. Analysen des weißen Eisensinters: KERSTEN (*Schw.* 53, 176). — *γ.* $3Fe^2O^3,2As^2O^5$. — Beim Glühen von b; braun. WITTSTEIN.

	α		BERZELIUS.
16 Fe^2O^3	2560	79,46	79,6
As^2O^5	230	7,13	7,0
24 H^2O	432	13,41	13,4
$16Fe^2O^3,As^2O^5,24H^2O$	3222	100,00	100,0

δ. $3(Fe^2.O^6.[AsO]^2),Fe^2.O^6.H^6,12H^2O$. — Natürlich als *Pharmakosiderit.* — Die meist sehr kleinen Krystalle sind tesseral; gewöhnlich erscheint $\infty O \infty$, $\frac{O}{2}$ und ∞O, selten ein dem Hexaeder sich sehr näherndes Trigondodekaeder. Spaltbar parallel $\infty O \infty$, unvollkommen. Spec. Gew. 2,9 bis 3. Härte 2,5. Schmutziggrün und gelb, diamant- bis fettglänzend, halbdurchsichtig bis halbdurchscheinend. Analyse: BERZE-

LIUS (*Sv. Vet. Akad. Handling.* 1824, 354). Derselbe (*Ann. Chim. Phys.* 31, 413) nimmt 1/3 des gefundenen Eisens als Oxydul an.

b. *Normales.* — *α.* $Fe^2.O^6.(AsO)^2,4H^2O$. — Natürlich als *Skorodit.* — Rhombisch, Krystalle meist von pyramidalem Habitus. — P = 114°34′, 103°5′ (Polkanten), 110°58′ (Mittelkante); außerdem die 3 Pinakoide, von denen jedoch das basische am seltensten auftritt; ∞P2̆ = 120°10′; 2P∞̆ = 48° (an den Enden der Hauptaxe). Spaltbar parallel ∞P2̆ unvollkommen. Meistens in Drusen krystallisirt, selten stengliche, faserige, körnige Aggregate. — Spec. Gew. 3,1 bis 3,3. Härte 3,5 bis 4. Blaß lauchgrün bis leberbraun, glas- bis harzglänzend, durchscheinend. Analysen: BERZELIUS (*loc. cit.*), BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 41, 337), DAMOUR (*das.* [3] 10, 412), HUMANN (*J. pr. Chem.* 33, 95). Auch hier nimmt BERZELIUS 1/3 des gefundenen Eisens als Oxydul an. Sowohl der Pharmakosiderit wie der Skorodit halten Spuren von Phosphorsäure und Kupfer. — *β.* $Fe^2.O^6.(AsO)^2,8H^2O$. — Gelblichweißer Niederschlag, sich allmählich aus der Lösung von $FeH^4.O^6.(AsO)^2$ (vergl. D, a) unter Luftzutritt absetzend. WITTSTEIN.

c. *Saures.* — Eisenchlorid giebt mit 2/3-gesättigtem arsens. Natron (oder 1/3-gesättigtem arsens. Kali, PFAFF) einen weißen Niederschlag. Wird durch Erhitzen unter Verlust seines Wassers roth, zeigt bei gelindem Glühen ein schwaches Erglimmen und erscheint dann mehr gelblich. BERZELIUS. Löst sich in Salz- und Salpetersäure, aus denen es sich beim Abdampfen wieder als weißes Pulver abscheidet. Löst sich in wässrigem Ammoniak im frischgefällten Zustande sogleich, im trocknen langsam; nach DÖBEREINER (*Schw.* 26, 271) und WITTSTEIN (*Repert.* 63, 329) mit gelber, nach BERZELIUS (*Schw.* 32, 162) mit rother Farbe. Die ammoniakalische Auflösung läßt, falls sie zugleich Schwefelsäure hält, in einigen Tagen ein rothgelbes, in Wasser lösliches Pulver fallen. Sie läßt beim Abdampfen basisch-arsens. Eisenoxyd-Ammoniak als durchsichtig rubinrothes, nicht mehr nach Ammoniak riechendes Extract. Dieses entwickelt bei der trocknen Destillation viel Ammoniak mit Wasser, dann Wasser, Stickgas und sublimirte arsenige Säure und läßt graugrünes arsens. Eisenoxydoxydul; es ist in ammoniakhaltigem Wasser löslich, zerfällt aber mit reinem Wasser, welches arsens. Ammoniak nebst etwas unzersetztem basisch-arsens. Eisenoxyd-Ammoniak löst, und arsens. Eisenoxyd, $2Fe^2O^3$, As^2O^5, ungelöst läßt. BERZELIUS. — Das Salz löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, nach WITTSTEIN auch nicht in arsens. Ammoniak und anderen Ammoniaksalzen.

			BERZELIUS.	CHENEVIX.
2 Fe^2O^3	320	26,10	83,32	37,2
3 As^2O^5	690	56,28		42,4
12 H^2O	216	17,62	16,68	20,4
$2Fe^2O^3,3As^2O^5,12H^2O$	1226	100,00	100,00	100,0

G. *Schwefel- und arsensaures Eisenoxyd.* — Natürlich als *Pitticit.* — Nierenförmig und derb. Spec. Gew. 2,2 bis 2,5. Härte 2 bis 3. Gelblich- und röthlichbraun, blutroth oder weiß. Formel unsicher: $2Fe^2O^3,As^2O^5,SO^3,15H^2O$, oder: $4Fe^2O^3$, $2As^2O^5,SO^3,24H^2O$. Analysen: STROMEYER (*Gilb.* 61, 181), LAUGIER (*Ann. Chim.* 30, 325), KERSTEN (*Schw.* 54, 176), RAMMELSBERG (*Pogg.* 62, 139; *Handwörterbuch*, 5. Suppl., 102), sämmtlich in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 589.

H. *Dreifach-Schwefelarsen-Eisensulfür.* — Die Lösung des 2/3-gesättigten Dreifach-Schwefelarsennatriums giebt mit neutralen Eisenoxydulsalzen einen im frischen Zustande schwarzbraunen, im überschüssigen Natriumsalz mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag. Dieser wird beim Trocknen zu einem graubraunen Gemenge von Eisenoxyd und der Verbindung I, und liefert dann bei der Destillation schweflige Säure und Schwefelarsen, während arsenfreies Schwefeleisen bleibt. BERZELIUS.

I. *Dreifach-Schwefelarsen-Eisensulfid.* — Ein Eisenoxydsalz giebt mit demselben Dreifach-Schwefelarsennatrium, während die Flüssigkeit grünlich bleibt, einen olivengrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe löslichen Niederschlag. Nach dem Trocknen schmilzt er leicht und gesteht zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse, welche, wie vor dem Schmelzen, ein grüngelbes Pulver liefert. In der Rothglühhitze bleibt arsenfreies Schwefeleisen. Berzelius.

K. *Fünffach-Schwefelarsen-Eisensulfür.* — Dunkelbrauner, bald völlig schwarz werdender Niederschlag, der beim Versetzen eines Eisenoxydulsalzes sowohl mit dem in Wasser gelösten ²/₃-gesättigten, als mit dem gesättigten Fünffach-Schwefelarsennatrium entsteht. Er löst sich in der überschüssigen Natriumverbindung mit schwarzbrauner Farbe. Er zersetzt sich beim Trocknen an der Luft in ein gelbbraunes Gemenge von Eisenoxydhydrat und von der Verbindung L. Berzelius.

L. *Fünffach-Schwefelarsen-Eisensulfid.* — Sowohl das gesättigte, als das ²/₃-gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium fällt die Eisenoxydsalze schmutziggrüngrau, ersteres langsamer, ein Ueberschuß beider Natriumsalze löst den Niederschlag mit schwarzbrauner Farbe. Der beim Trocknen sich nicht zersetzende Niederschlag schmilzt sehr leicht, entwickelt bei mäßiger Hitze Schwefel und verwandelt sich in eine, ebenfalls leichtflüssige, Dreifach-Schwefelarsen haltende Verbindung. Berzelius.

M. *Schwefelarseneisen.* $Fe^2As^2S^2$. — Natürlich als *Arsenopyrit.* — Rhombisch, Krystalle von kurzprismatischem Habitus. Meistens erscheint nur das Prisma ∞P = 111°12′, an welchem $^1/_4 P\bar{\infty}$ = 146°28′ (an den Enden der Hauptaxe), leicht durch seine starke horizontale Streifung zu erkennen, eine auf die spitzen Kanten aufgesetzte Zuschärfung bildet. Außerdem $^1/_2 P\bar{\infty}$ = 117°52′ (an den Enden der Hauptaxe), $P\bar{\infty}$ = 79°22′ (ebenso), $P\breve{\infty}$ = 59°12′. Doch schwanken die Winkel etwas. Zwillinge nach zwei Gesetzen: am häufigsten haben sie ∞P gemein, seltener ist $P\bar{\infty}$ die Zwillingsebene, dann sind es Durchkreuzungszwillinge. Spaltbar parallel ∞P ziemlich deutlich. Auch derb in stenglichen und körnigen Aggregaten. — Spec. Gew. 6,0 bis 6,4. Härte 5,5 bis 6. Silberweiß mit Neigung ins Stahlgraue, metallglänzend. Hält mitunter bis 9 Proc. Co, bis 4,7 Ni, bis 5,12 Mn, auch Spuren Bi, Sb, Ag, Au. Vergl. die in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 79 zusammengestellten Analysen.

N. *Arsensaurer Eisenoxydkalk.* $8Fe^2O^3,6CaO,5As^2O^5,15H^2O$. — Natürlich als *Arseniosiderit.* — Faserige Concretionen von 3,52 bis 3,88 spec. Gew. Härte 1 bis 2. Gelbbraun. Analysen: Dufrénoy (*Ann. min.* [4] 2, 182. 343), Rammelsberg (*Dessen Handwörterb.*, 2. Suppl. 20; *Pogg.* 68, 508).

O. *Arsensiliciumeisen.* $Fe^2Si^9As^4$. — Durch Zusammenschmelzen von Eisen mit überschüssigem Arsen und Silicium unter einer Kryolithdecke. — Grauweißer, spröder, krystallischer Regulus, 17,16 Proc. Fe, 38,44 Si, 44,36 As haltend (Rechn. 16,86, 37,95, 45,19). Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 778).

Eisen und Antimon.

A. *Antimoneisen.* — *Regulus antimonii martialis.* — 1. Die beiden Metalle schmelzen beim Erhitzen ohne Feuerentwicklung zusammen. Gehlen. — 2. 1 At. graues Schwefelantimon, mit mehr als 3 At. Eisen zusammengeschmolzen, liefert Schwefeleisen und Antimoneisen. — Hartes, sprödes, nur wenig magnetisches Gemisch, dessen spec. Gew. unter dem sich durch Rechnung ergebenden Mittel liegt. Das Gemisch von 1 Th. Eisen und 2 Th. Antimon sprüht beim Feilen Funken. — a. Fe^3Sb. — Grauer, sehr harter Metallregulus, sprüht beim Feilen Funken. Salzsäure zieht ziemlich viel Eisen aus. Christofle (*Recherches sur les combin. de l'antimoine etc.*, Göttingen 1863, 20). — b. Fe^3Sb^2. — Die geschmolzene Masse sprüht Funken bei heftigem Schütteln des Tiegels. Fast schwarz, amorph, sehr spröde, läßt sich zwischen den Fingern zerreiben. — c. FeSb. — Das geschmolzene Gemisch sprüht Funken beim Umrühren mit einem Eisenstabe. Sehr spröde, läßt sich leicht pulvern, fast schwarz, völlig amorph. Auch nach dem Umschmelzen bei Weißgluth hat das Gemisch dieselben Eigenschaften. — d. Fe^3Sb^4. — Weniger hart und krystallisch und dunkler als e. — e. $FeSb^2$. — Hart, ziemlich spröde, von grauem und krystallischem

Bruche, giebt am Feuerstahl keine Funken, — Die Legirungen b bis e sind nicht magnetisch, werden von Salzsäure nicht angegriffen, von Salpetersäure vollständig zersetzt und geben mit Zink und Säure antimonhaltigen Wasserstoff. CHRISTOFLE.

B. *Antimonsaures Eisenoxydul.* — Durch Doppelzersetzung. Weißes Pulver, wird durch Trocknen gelbgrau, durch Glühen unter Entwicklung von Wasser roth. Wenig in Wasser löslich. Aehnlich verhält sich das *antimonigs. Eisenoxydul.* BERZELIUS. — *Antimonsaures Eisenoxyd* ist hellgelb. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelantimoneisen.* — Eisensulfür läßt sich mit Antimonsulfür nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. BERTHIER. — $Fe.S^2.(SbS)^2$. — *Berthierit.* — Undeutliche Säulen oder derb. Spec. Gew. 4 bis 4,3. Härte 2 bis 3. Dunkel stahlgrau, metallglänzend, doch weniger als Spießglanz. Hält bis 3,73 Proc. Mn. Analysen: BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 35, 51), RAMMELSBERG (*Pogg.* 40, 153; *Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* 18, 244), PETTKO (*Haidinger's Ber.* 1, 62), v. HAUER (*Jahrb. d. geol. Reichsanst.* 4, 635), SACKUR (*Rammelsberg's Min. Chem.* 988); sämmtlich in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 86.

D. *Fünffach-Schwefelantimoneisen.* — Eisenvitriol giebt mit überschüssigem Schwefelantimonnatrium (Schlippe's Salz) einen schwarzen, leicht zersetzbaren Niederschlag, der auf dem Filter bald grau und bei längerem Aufbewahren rostgelb wird. — Eisenoxydsalze geben unter denselben Umständen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, vielleicht $Fe^2.S^6.(SbS)^2$; walten sie aber vor, so ist der eisenfreie grüngelbbraune Niederschlag ein Gemenge von Fünffach-Schwefelantimon und Schwefel, im Ganzen 50 Proc. Schwefel haltend, und das Filtrat hält Eisenoxydulsalz. $6(Na^3.S^3.SbS) + 3(Fe^2.O^6.[SO^2]^3) = 3(Na^2.O^2.SO^2) + 6(Fe.O^2.SO^2) + Sb^2S^5 + 3S$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 234).

E. *Stickoxyd-Schwefelantimoneisen.* $Fe^2SbS^3(NO)^3$? — Wie Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffeisen (III, 374), nur wird bei der Darstellung statt des Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatriums Schlippe's Salz angewandt. Schwarz. Löw.

F. *Antimoneisenkalium.* — Man behandelt 1 Th. Eisendrehspäne mit 1 Th. Antimonpulver und 1 Th. Weinstein im verschlossenen Tiegel im starken Windofenfeuer. — Spröde kaliumreiche Legirung. SERULLAS.

Eisen und Tellur.

A. *Tellureisen.* — Die durch Reduction des tellurigs. Eisenoxyduls mit Wasserstoffgas erhaltene Verbindung löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Tellurwasserstoff. Hielt das tellurigs. Eisenoxydul überschüssige Säure, so scheidet sich zugleich Tellur ab. BERZELIUS.

B. *Tellurigsaures Eisenoxydul.* — Durch Doppelzersetzung. Gelbgraue Flocken. BERZELIUS.

C. *Tellurigsaures Eisenoxyd.* — Schön gelbe Flocken. BERZELIUS.

D. *Tellursaures Eisenoxydul.* — Weißer Niederschlag, welcher an der Luft schnell grüngrau, später rostfarben wird. BERZELIUS.

E. *Tellursaures Eisenoxyd.* — Blaßgelbe Flocken, im überschüssigen Eisenoxydsalz löslich. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Schwefeltellur-Eisensulfür.* — Schwarzer Niederschlag.

G. *Zweifach-Schwefeltellur-Eisensulfid.* — Dunkelbraune Flocken, zu einer leicht schmelzbaren Masse zusammenbackend, welche beim Glühen in einer Retorte viel Schwefel entwickelt und einen grauen metallglänzenden Rückstand läßt. BERZELIUS.

Eisen und Wismuth.

A. *Wismutheisen.* — Sprödes Gemisch, welches, selbst wenn das Eisen nur $^1/_4$ ausmacht, vom Magnete gezogen wird, HENKEL, und eine verringerte Dichtigkeit hat. GELLERT. — MARX (*Schw.* 58, 471) gelang die Vereinigung der beiden Metalle nicht.

B. *Wismutheisenkalium.* — Wie Antimoneisenkalium.

Eisen und Zink.

A. *Eisenzink.* — Die Verbindung erfolgt schwierig. — 1. Beim Glühen von Zink- und Eisenspänen verdampft nach GEHLEN ein Theil des Zinks, während der andere Theil in die Eisenspäne dringt, und diese dicker und sehr spröde macht. — 2. Eisenfeile, mit Zinkoxyd ohne Kohle unter einer Decke von Glaspulver geglüht, nimmt ziemlich viel Zink auf. HOLLUNDER. — 3. Ein schmiede- oder gußeiserner Kessel, in welchem man Zink anhaltend schmelzt, wird durch Bildung von Eisenzink zerfressen. HOLLUNDER (*Schw.* 33, 41 u. 166). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 44, 119). ELSNER (*J. pr. Chem.* 12, 303). — 4. Beim Verzinken des Eisenblechs in schmelzendem Zink unter öfterem Zusatz von Salmiak setzt sich Eisenzink unter das geschmolzene Zink als eine teigige Masse, welche von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. BERTHIER (*Pogg.* 52, 340). Die zum sogenannten Galvanisiren des Eisens dienenden Zinnzinkbäder scheiden regelmäßig krystallische, sehr harte Massen von Eisenzink ab. CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 10, 240; *J. B.* 1855, 327). — Das im Gußeisen gebildete Zinkeisen (α) ist weißer als Zink und um so spröder und oxydirbarer, je mehr Eisen es enthält. Bei heftiger Hitze entwickelt es alles Zink. HOLLUNDER. — Es besteht aus warzenförmigen, vom Kessel ablösbaren Schichten von krystallischem glänzendem Bruche, sehr hart und spröde; strengflüssiger als Zink; es entwickelt bei der Destillation sein Zink, und löst sich in Salpetersäure bis auf den Graphit des Gußeisens. BERTHIER. Spec. Gew. 6,7, von feinkörnigem Bruche und zinnweiß. ELSNER. Das Gemisch (4) hat das Ansehen des Zinks und ist nicht magnetisch, aber härter und sehr krystallisch. BERTHIER. — Das in einem schmiedeisernen Kessel beim Verzinken der Eisenplatten und bei stärkerem Erhitzen als gewöhnlich gebildete Zinkeisen (3, β) ist so spröde, daß es sich mit den Fingern in krystallische Körner zerreiben läßt, von der Farbe des Zinks, selbst in kalter Essigsäure sehr leicht löslich. BERTHIER. — Eine zufällig unter Eisenabfällen gefundene Legirung von 7,485 spec. Gew. hielt 83,66 Proc. Zn, 13 Fe, 2,7 Pb, 0,06 Sn, 0,20 in Salzsäure Unlösliches. Vor dem Löthrohre schwer schmelzbar, dabei mit intensiv grünweißer Flamme brennend. BAYER (*J. pr. Chem.* 106, 501; *Chem. Centr.* 1870, 287).

			BERTHIER. (3 β)				BERTHIER. (3, α)	ELSNER. (3, α)		BERTHIER. (4)	CALVERT u. JOHNSON (4).
8 Zn	520	90,28	90,1	12 Zn	780	93,3	94,76	93,01		95,3	93,94
Fe	56	9,72	9,5	Fe	56	6,7	5,00	6,24		4,3	6,06
Pb			0,4	Graphit			0,24	0,75	Pb	0,4	
									Cu	Spur	
$FeZn^8$	576	100,00	100,0	$FeZn^{12}$	836	100,0	100,00	100,00		100,0	100,00

B. *Eisenoxyd-Zinkoxyd.* — 1. Bei viertägigem Weißglühen eines Gemenges von 1 Th. Eisenoxyd, 2 Th. Zinkoxyd und 2 Th. geschmolzener Borsäure in einem Platintiegel bildet sich eine schwarze Masse, aus welcher kalte verdünnte Salzsäure durch mehrtägige Digestion bors. Zinkoxyd zieht. Es bleibt Eisenoxyd-Zinkoxyd als ein krystallischer Sand, aus schwarzen glänzenden mikroskopischen regelmäßigen Oktaedern mit schwachen Andeutungen von Würfelflächen bestehend. Schwach magnetisch. Spec. Gew. 5,132 bei 15°, und von tiefbraunem Pulver. Ritzt Feldspath, doch schwierig.

Löst sich in kochender concentrirter Salzsäure. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 47; *J. B.* 1851, 13). Vergl. auch REICH (*J. pr. Chem.* 83, 265; *J. B.* 1861, 274). — 2. Beim Ueberleiten von Eisenchlorid- und Chlorzinkdampf über rothglühenden Kalk. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 39, 153; *J. B.* 1854, 9).

			EBELMEN.
Fe^2O^3	160	66,39	66,5
ZnO	81	33,61	33,8
ZnO,Fe^2O^3	241	100,00	100,3

C. *Kohlenstoffeisenzink.* — Man fügt zu schmelzendem Stahl das Zink in kleinen Antheilen, weil größere Mengen heftige Verpuffung veranlassen. Der Stahl wird durch mehr als $^1/_{50}$ Zink spröde; beim Schmieden des Stahls verbrennt ein Theil des Zinks. BRÉANT.

Der *Zinkspath* hält bis 29,88 Proc. $Fe.O^2.CO$ (*Zinkeisenspath* mit R : R = 107°7', BREITHAUPT), die *Blende* bis 28,68 Proc. FeS, der *Wurtzit* bis 8 Proc. Fe.

D. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd.* — Ein Gemisch von Eisenvitriol und Zinkvitriol nimmt die Krystallform des ersteren an, wenn dessen Menge wenigstens 15 Proc. beträgt; bei weniger Eisenvitriol hat das Gemisch die Form des Zinkvitriols BEUDANT. S. auch Eisenvitriol (III, 341 unten). — $Fe.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,14H^2O$. S. die Krystallform bei MURMANN (*Wien. Akad. Ber.* 27, 172).

E. *Gemischte Doppelsalze von schwefelsaurem Eisenoxydul und Zinkoxyd, mit schwefelsaurem Ammoniak oder Kali.* — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Blaßgrüne Krystalle von der Form des schwefels. Magnesia-Ammoniaks. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 286). Grünliche, schiefrhombische Säulen und Tafeln. VOHL. Wird an der Luft gelb. BETTE. VOHL.

Gef.	12,75 $(NH^4)^2O$,	10,35 FeO,	9,10 ZnO,	40,03 SO^3,	27,77 H^2O.	BETTE.
„	13,36 „	9,08 „	10,21 „	40,38 „	26,96 „	VOHL.
Rechn.	13,12 „	9,08 „	10,21 „	40,45 „	27,24 „	

b. $2(K^2.O^2.SO^2),Fe.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Wie a. Gef. 21,47 Proc. K^2O, 8,21 FeO, 9,23 ZnO, 36,49 SO^3, 24,60 H^2O (Rechn. 21,44, 8,21, 9,24, 36,49, 24,62).

Der *Gahnit*, ZnO,Al^2O^3, hält bis 41,93 Proc. Fe^2O^3 statt Al^2O^3, bis 4,55 FeO statt ZnO; der *Willemit* bis 5,35 Proc. FeO statt ZnO.

F. *Eisenmanganoxyd-Zinkmanganeisenoxydul.* $2(FeO,Fe^2O^3),MnO,Mn^2O^3,5(ZnO,Fe^2O^3)$. — *Franklinit.* — Regulär. O, O. ∞O∞, ∞O. O. Spec. Gew. 5,07 bis 5,09. Härte 5,5 bis 6,5. Metallglänzend, eisenschwarz, Strich braun. Analysen: BERTHIER (*Ann. min.* 4, 489), THOMSON (*Dessen Min.* 1, 438), ABICH (*Pogg.* 23, 342), DICKERSON (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 152, wo auch die übrigen Analysen), BRUSH (*Sill. Am. J.* [2] 29, 371), STEFFENS (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 19, 463), DAHLGREN (*das.*), RAMMELSBERG (*Pogg.* 107, 312; 130, 146), v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 98, 129).

G. *Kieselsaurer Zink-Eisen-Manganoxydul-Kalk.* $[Fe,Zn,Mn,Ca].O^2.SiO$. — *Jeffersonit.* — Von den allgemeinen Eigenschaften der Pyroxene. Oft in sehr großen Krystallen. Spec. Gew. 3,36. Analyse: HERMANN (*J. pr. Chem.* 47, 13).

Der *Fowlerit* hält bis 8,35 Proc. FeO, bis 5,85 ZnO für MnO.

H. *Kieselsaures Zink-Eisen-Mangan-Berylliumoxydul mit Schwefelzink.* $3([Fe,Zn,Mn,Be]^2.O^4.Si),ZnS$. — Natürlich als *Danalit.* — Regulär. O, ∞O. Die Dodekaederflächen sind parallel der längeren Diagonale gestreift. Spec. Gew. 3,43. Härte 5,5 bis 6. Glas- bis harzglänzend, fleischroth bis grau, durchscheinend. Analysen: COOKE (*Sill. Am. J.* [2] 42, 73).

Eisen und Kadmium.

Ueber *Schwefeleisenkadmium* s. III, 392.

Eisenchlorür-Chlorkadmium. — Durch Verdunsten gleicher Atome der beiden Salze neben Chlorcalcium erhält man fast farblose Krystalle,

wahrscheinlich mit der entsprechenden Mangan- und Magnesiumverbindung isomorph. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie weder zerfließlich, noch verwittern sie, werden aber bald grünlich, dann intensiv gelb. Neben Schwefelsäure oder Chlorcalcium verwittern sie rasch. Schon bei mäßigem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird dann trocken und gelb, bei weiterem Erhitzen unter Luftzutritt roth. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 17, 331; *J. B.* 1855, 394).

			HAUER.
Fe	56	7,90	8,34
2 Cd	224	31,59	31,20
6 Cl	213	30,04	30,19
12 H^2O	216	30,47	30,67
$FeCl^2,2CdCl^2,12H^2O$	709	100,00	100,00

Eisen und Zinn.

Zinneisen. — Beim Zusammenglühen dieser beiden Metalle bildet sich a. eine Legirung aus 22 Th. Zinn und 1 Th. Eisen, welche etwas härter als Zinn und magnetisch ist, und darunter: b. Fe^4Sn, eine Verbindung von 2 Th. Eisen mit 1 Th. Zinn, welche weiß, sehr hart, wenig streckbar und strengflüssig ist. BERGMAN. — c. Fe^3Sn. — Bei täglicher Destillation des Spiegelbelegs in einer gußeisernen Retorte, um das Quecksilber wieder zu gewinnen, bildet sich Zinneisen, dessen Menge 1 bis 2 Proc. des erhaltenen Zinns beträgt, und welches beim Ausgießen theils in Rinden aufschwimmt, theils sich als teigige nadelförmige Masse zu Boden setzt. Es läßt sich vom anhängenden freien Zinn durch Kochen mit Salzsäure oder durch Behandeln mit Salpetersäure befreien. So gereinigt erscheint es in glänzenden quadratischen Nadeln von 8,733 spec. Gew., spröde, bei anfangender Weißglühhitze schmelzend. Verbrennt, als Pulver in die Kerzenflamme geworfen, mit Funkensprühen und weißem Rauch. Rostet nicht an der Luft. Wird durch Salpetersäure bei keiner Temperatur und Concentration zersetzt; löst sich langsam in kochender Salzsäure, rasch und völlig unter heftiger Einwirkung in Salpetersalzsäure. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 6, 609). — d. FeSn. — Krystallisirt aus der Lösung in überschüssigem Zinn in glänzenden breiten Blättern, die durch Salzsäure nur wenig angegriffen werden. H. DEVILLE u. CARON (*Compt. rend.* 46, 764; *J. B.* 1858, 190). — e. $FeSn^2$. — Beim Auflösen von ostindischem Zinn in Salzsäure bleibt ein Rückstand, der kleine Krystalle (anscheinend quadratische Säulen) dieser Legirung hält. Spec. Gew. 7,446. Fast unlöslich in Salpetersäure und Salzsäure, leicht löslich in Königswasser. Verbrennt, in eine Kerzenflamme geworfen, mit Funkensprühen und weißem Rauch, schmilzt erst bei Weißgluth; die krystallisch erstarrende Masse wird vom Magnet angezogen, die ursprünglichen Krystalle nicht. Beim Schmelzen größerer Mengen von Bankazinn bleibt nach dem Abtropfen des Zinns eine dickflüssige, beim Erkalten mit feinen Nadeln durchsetzte Masse von 7,341 spec. Gew. NÖLLNER (*Ann. Pharm.* 115, 233; *J. B.* 1860, 188).

b.			BERGMAN.	c.			LASSAIGNE.	e.			NÖLLNER.
4 Fe	224	65,5	66,7	3 Fe	168	58,74	57,9	Fe	56	19,18	19,4
Sn	118	34,5	33,3	Sn	118	41,26	42,1	2 Sn	236	80,82	80,6
Fe^4Sn	342	100,0	100,0	Fe^3Sn	286	100,00	100,0	$FeSn^2$	292	100,00	100,0

Zinn verschlechtert den Stahl. FARADAY u. STODART.

Eisen und Thallium.

A. *Schwefelsaures Thallium-Eisenoxydul.* — Blaßgrüne, glänzende, monoklinische Krystalle. Am Prisma ∞P stumpft das Klinopinakoid ∞P$\grave{\infty}$ die scharfen Kanten ab; zwischen letzterem und der Basis liegt das Klinodoma P$\grave{\infty}$; die hintere Hemipyramide P und das Hemiorthodoma 2P∞ sind ziemlich stark entwickelt, sehr selten erscheint das Orthopinakoid ∞P∞. — ∞P : 0P (hinten) = v*77°7′; ∞P ∞P = *70°38′; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (oben) = *128°57′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 114°35′; 2P∞ : ∞P∞ = 139°33′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten zum Theil bedeutend ab. Werther (*J. pr. Chem.* 92, 134; *J. B.* 1864, 249). Verliert bei 120° alles Wasser, schon weit unter Rothgluth geht bei hinreichend langem Erhitzen alles Eisen in Oxyd über; dabei verdampft kein schwefels. Thalliumoxydul, Werther, wohl aber Schwefelsäure. Willm (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 56). Sintert bei langsamem Erhitzen zusammen, ohne völlig zu schmelzen. Verwittert nicht, doch erblinden leicht mehrere der Flächen. Werther. Bildet sich schwierig und zersetzt sich ziemlich leicht beim Auflösen. Willm. Werther.

			Werther.	Willm.
FeO	72	9,42	9,70	9,67
Tl^2O	424	55,51		56,10
2 SO^3	160	20,94	21,28	22,54
6 H^2O	108	14,13	14,06	11,57
$Fe.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,6H^2O$	764	100,00		99,88

B. *Eisenthalliumalaun.* — Von Nicklès (*J. Pharm.* [3] 45, 24; *J. B.* 1864, 255) zufällig erhalten. Auch von Crookes u. Church (*Chem. News* 9, 205) dargestellt. Aus der mit 1 At. Schwefelsäure vermischten Lösung von 1 At. schwefels. Thalliumoxydul und 2 At. Eisenvitriol in kochender Salpetersäure scheidet sich nach Tagen Eisenthalliumalaun ab. Willm. — Hellamethystrothe Oktaeder, Nicklès, mit Würfelflächen, Willm, und Dodekaederflächen; nach O deutlich spaltbar. W. H. Miller (*Chem. News* 9, 205). — Sehr leicht löslich, schmilzt noch unter 100° in seinem Krystallwasser zu einem sehr spröden, in Wasser nur langsam und nicht ganz klar sich lösenden Glas und verliert dabei 29,83 Proc. Wasser (22 At. = 29,64). Nicklès. Verwittert sehr leicht, indem die Oberfläche ockergelb wird. Verliert bei 100° fast alles, bei 155° alles Wasser. Willm.

			Willm.
Tl^2O	424	31,74	30,67
Fe^2O^3	160	11,98	12,26
4 SO^3	320	23,95	
24 H^2O	432	32,33	32,14
$Tl^2.O^2.SO^2,Fe^2.O^6.3SO^2,24H^2O$	1336	100,00	

C. *Thalliumchlorür-Eisenchlorid.* — 1. Durch Eintragen von frisch gefälltem, noch feuchtem Thalliumchlorür in eine mit einem großen Ueberschuß von rauchender Salzsäure vermischte concentrirte Eisenchloridlösung. — 2. Durch Erhitzen von Thalliumchlorür im Eisenchloriddampf bis zum Schmelzen. — Lebhaft zinnoberroth. Krystallisirt aus der Lösung in heißer concentrirter Salzsäure beim Erkalten in kleinen, durchscheinenden, rothen Prismen mit lebhaft grünem Schiller an gewissen Flächen. In trocknem Zustande luftbeständig; zerfällt mit Wasser augenblicklich in Thallium-

chlorür und Eisenchlorid, daher man die Verbindung mit concentrirter Salzsäure auswäscht, durch Hinstellen neben Kalkhydrat und Erwärmen in trockner Kohlensäure trocknet. Wöhler u. Ahrens (*Ann. Pharm.* 144, 250; *J. B.* 1867, 281).

			Ahrens.
6 Tl	1224	69,5	
2 Fe	112	6,4	7,90
12 Cl	425	24,1	24,09
$6TlCl,Fe^2Cl^6$	1761	100,1	

Das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd riß Thallium mit nieder.

D. *Gemischte Alaune,* welche gleichzeitig Eisen und Aluminium halten, bilden sich sehr leicht. Nicklès (*J. Pharm.* [3] 45, 142) untersuchte einen solchen Alaun mit $^1/_3$ At. Al^2 und $^2/_3$ At. Fe^2 und einen anderen mit $^1/_3$ Fe^2 und $^2/_3$ Al^2. Auch Lamy u. Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 314) erhielten zufällig einen gelblichen Alaun, welcher auf $^1/_3$ Fe^2 $^2/_3$ Al^2 und auf $^3/_4$ At. K $^1/_4$ At. Tl hielt. Mehrmaliges Umkrystallisiren ergab einen eisenfreien Alaun, in dem dasselbe Verhältniß zwischen Kalium und Thallium vorhanden war.

Eisen und Blei.

A. *Bleieisen.* — Beide Metalle vereinigen sich durch Zusammenschmelzen schwierig zu zwei übereinander gelagerten Legirungen, von denen die unterste nur sehr wenig Eisen, die oberste nur sehr wenig Blei enthält. Morveau. — Durch Reduction einer blei- und eisenhaltenden Schlacke im Kohlentiegel erhielt Biewend (*J. pr. Chem.* 23, 252) eine gut geflossene, harte, fast ganz spröde, hellstahlgraue, glänzende, magnetische Legirung von feinkörnig-blättrigem Bruche, 96,76 Proc. Eisen auf 3,24 Proc. Blei haltend. — $FePb^2$. — In den Höhlungen einer Eisensau gefunden. Messinggelbe, stellenweise blauschillernde Würfel und federförmig aneinander gereihte feine Nadeln von 10,560 spec. Gew. Etwas härter als Blei, wurde vom Magnete angezogen. Hält 88,8 Proc. Pb, 11,1 Proc. Fe (Rechn. 88,09 u. 11,91). Sonnenschein (*Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* 7, 664; *J. B.* 1856, 395). — Der beim Bleihüttenproceß auftretende *Bleistein* zeigt nach dem Schmelzen und Erkalten oft große Krystalle, anscheinend Rhomboeder, nach G. Rose jedoch nur verzerrte Würfel. Spaltbarkeit nach den Würfelflächen wie beim Bleiglanz. Bleigrau. Die Krystalle laufen bald mit der Farbe des Magnetkieses an. Magnetisch. Spec. Gew. 9 bis 6,11. Zusammensetzung sehr nahe mFeS,nPbS, nach Gurlt (*Pyrogenet. künstl. Min.*, Freiberg 1857, 23) ein Gemisch von künstlichem Bleiglanz mit Magnetkies und kleinen Mengen FeS, Cu^2S, ZnS, MnS, Ag^2S, Sb^2S^3. Analysen: Hausmann (*Beitr. zur met. Krystallkunde* 9), Rammelsberg (*Metallurgie* 176), Kerl (*Handb. metall. Hüttenk.* 1, 246; *Dessen Oberharzer Hüttenprod.* 89, 216, 237).

Der *Bleiglanz* hält bis 2,8 Proc. Eisen, der *Jamesonit* bis 3,63 Proc., der *Kobellit* bis 2,96 Proc.

B. *Arsensaures Eisenoxyd-Bleioxyd.* $Pb^3.O^6.(AsO)^2,5(Fe^2.O^6.[AsO]^2)$. — *Carminit.* — Rhombische, feine Nadeln. Auch kugelig mit Säulenstructur. Spec. Gew. 4,105. Härte 2,5. Glasglänzend, carminroth, von rothgelbem Pulver, durchscheinend. Analyse: Sandberger u. Müller (*Pogg.* 103, 345).

Fernere Verbindungen des Eisens.

Mit den folgenden Metallen.

NEUN UND DREISSIGSTES KAPITEL.

KOBALT.

G. Brandt. *Act. Upsal.* 1735, 33. — Tassaert. *Scher. J.* 3, 555 u. 562. — Bucholz. *Scher. J.* 10, 10. — Thénard. *Scher. J.* 10, 422. — Proust. *Journ. Phys.* 63, 421; *N. Gehl.* 3, 410.
Laugier. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; *N. Tr.* 3, 2, 93.
Berzelius. *Pogg.* 1, 26 u. 198; 7, 27, 146, 276 u. 287.
Winkelblech. *Ann. Pharm.* 13, 148 u. 253; *J. pr. Chem.* 6, 62.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen: Thénard. *Scher. J.* 10, 426. — Gmelin. *Schw.* 55, 235, 1822. — Dingler. *Kastn. Arch.* 18, 249. — Winkelblech. *Ann. Pharm.* 13, 263. — H. Rose. *Pogg.* 20, 152. — Beetz. *Pogg.* 41, 480. — Rammelsberg. *Pogg.* 44, 268, 561; 45, 245; 48, 155, 208; 58, 296. — Genth. *Keller's u. Tiedemann's nordamerikan. Monatsber.* 2, 8; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 275; *J. B.* 1851, 360. — Claudet. *Phil. Mag. J.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 361. — Rogojski. *Compt. rend.* 34, 186; *J. pr. Chem.* 56, 491; *J. B.* 1852, 408. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 445. — Fremy. *Compt. rend.* 32, 501, 808; *J. B.* 1851, 361. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 257; *J. B.* 1852, 402. — Gregory. *Ann. Pharm.* 87, 125; *J. B.* 1853, 372. — Gentele. *J. pr. Chem.* 69, 129; *J. B.* 1856, 401. — de Witt. *J. pr. Chem.* 71, 239; *J. B.* 1857, 227. — Künzel. *J. pr. Chem.* 72, 209; *J. B.* 1857, 243. — Gibbs u. Genth. *Sill. Am. J.* [2] 23, 234, 319; 24, 86; *J. B.* 1857, 227. — Gibbs. *Deutsche Ges. Ber.* 4, 790. — Schiff. *Ann. Pharm.* 121, 124; 123, 1; *J. B.* 1862, 198. — C. D. Braun. *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen*, Göttingen 1862; Ausz. *Ann. Pharm.* 125, 153 u. 197; *J. B.* 1862, 205. — *Ann. Pharm.* 132, 33; *J. B.* 1864, 270. — *Ann. Pharm.* 138, 109; *J. B.* 1866, 251. — *Ann. Pharm.* 142, 50; *J. B.* 1867, 294. — Bödeker. *Ammoniak und Ammoniumverbindungen*, Göttingen 1862. — Hesse. *Ann. Pharm.* 122, 224. — Geuther. *Ann. Pharm.* 128, 157; *J. B.* 1863, 267; *Lehrbuch der Chemie*, Jena 1870, 440. — O. L. Erdmann. *J. pr. Chem.* 97, 385; *J. B.* 1866, 245. — Mills. *Phil. Mag.* [4] 35, 245; *J. B.* 1868, 264. — Blomstrand. *Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 289. — *Deutsche Ges. Ber.* 4, 52. — Sadtler. *Sill. Am. J.* [2] 49, 198. — Wing. *Sill. Am. J.* [2] 49, 363. — Krok. *Acta Univers. Lund.* 1870. — Fr. Rose. *Ammoniakalische Kobaltverbindungen*, Heidelberg 1871.

Kobold, Cobalt. — Antike blaue Glasflüsse enthalten zuweilen Kobaltoxyd. Vergl. Fourier (*Ann. Chim. Phys.* 79, 378); auch in einer altgriechischen Farbe fand sich Kobalt, Landerer (*Repert.* 73, 381). Vom 16. Jahrhundert an bediente man sich der Kobalterze zur Bereitung der Smalte. Brandt stellte 1733 aus den Erzen das Metall im unreinen Zustande dar.

Vorkommen. Nicht sehr häufig. Im Meteoreisen; als schwefels., kohlens., arsens., molybdäns. Kobaltoxydul; als Arsenkobalt (Speiskobalt), Schwefelarsenkobalt (Kobaltglanz) und Schwefelkobalt, als Schwefelarsenwismuthkobalt; als Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul (Erdkobalt). — Außerdem in sehr kleiner Menge als unwesentlicher Bestandtheil im Selenblei, Cerit, Berzelius (*Berzel. J. B.* 15, 214), im Braunstein, Gregory (*Ann. Pharm.* 63, 277), Völcker (*das.* 59, 27; *J. B.* 1847 u. 1848, 1161), im Schwefelkies, Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 38, 45); nach Mazade (*Compt. rend.* 34, 479; *J. B.* 1852, 401), Henry (*J. Pharm.* [3] 24, 305; *J. B.* 1853, 674, 717) im Mineralwasser von Neyrac; im Gußeisen, Wrigthson (*Phil. Mag.* [3] 36, 68; *J. B.*

1849, 624), im Stabeisen, RUBACH (*Ann. Pharm.* 74, 360; *J. B.* 1850, 637), ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 120; *J. B.* 1866, 239).

Darstellung. 1. Durch Reduction des Oxyds, des Oxyduls oder des Oxydoxyduls im Kohlentiegel. Die Reduction erfolgt leichter als die der strengflüssigen spröden Metalle und des Eisens, nach BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 25, 98) unter einer Decke von kiesels. Thonerdekalk, nach CLARKE vor seinem Knallgasgebläse, nach C. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 213; *J. B.* 1864, 267) durch mäßiges Rothglühen eines mit Holzkohle bedeckten innigen Gemenges von Kobaltoxydul und 10 bis 12 Proc. Stärkmehl. — 2. Durch Glühen des Oxyds im Wasserstoffstrome, und zwar wird nach W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 51; *J. B.* 1869, 252) das Oxyd schon bei 125° zu Oxydul; bei 197° theilweis, aber erst über 320° zu Metall reducirt. — 3. Durch Weißglühen des oxals. Kobaltoxyduls unter einer Decke von Glaspulver, BERZELIUS (nach WINKLER erfolgt die Reduction bei schwacher Glühhitze), oder des oxals. Kobaltoxydammoniaks im verschlossenen Tiegel vor dem Gebläse. BRUNNER (*Kastn. Arch.* 14, 176). — 4. Auch durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Salmiak. H. ROSE. — 5. Durch Reduction des Chlorkobalts im Wasserstoffstrom. PELIGOT (*Compt. rend.* 19, 670). — Nach CLAUDET (*Phil. Mag.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 363) und SHARSWOOD (*Chem. Gaz.* 1859, 225; *J. B.* 1859, 212) stellt man zuerst Purpureokobaltchlorid und durch Erhitzen aus diesem reines Chlorkobalt dar. — R. SCHNEIDER (*Pogg.* 101, 387; *J. B.* 1857, 226) löst käufliches, sogenanntes reines Kobaltoxyd in Salzsäure, scheidet durch Abdampfen etwas Kieselsäure ab, führt das Kobalt des Filtrats in Purpureokobaltchlorid über, reducirt letzteres durch reinen Wasserstoff, löst das Metall in Salzsäure, fällt die Lösung des umkrystallisirten Chlorkobalts mit kohlens. Natron, digerirt das mit heißem Wasser gewaschene kohlens. Salz mit überschüssiger wässriger Oxalsäure und glüht das vollständig ausgewaschene oxals. Salz bei abgehaltener Luft. — 6. Aus concentrirter Chlorkobaltlösung mittelst so schwacher elektrischer Ströme, daß jede stürmische Ausscheidung vermieden wird. Die freie Säure ist wiederholt mit Ammoniak zu neutralisiren. A. C. u. E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 55, 18; *J. B.* 1862, 34). — Das nach den Weisen (1) bis (5) erhaltene, pulvrige oder höchstens zusammengesinterte Metall wird im doppelten Kalktiegel, DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 202), oder im Magnesiatiegel, der in einem Graphittiegel steht, VALENCIENNES (*Compt. rend.* 70, 607), im heftigsten Gebläsefeuer geschmolzen.

Darstellung aus den Rohmaterialien. Vorzüglich aus dem Speiskobalt, welcher durch Schmelzen unter Zusatz von Glaspulver oder durch Rösten von einem Theil des Arsens befreit werden kann. Oder aus dem, durch Rösten erhaltenen unreinen (gewöhnlich Wismuth, Zinn, Kupfer, Mangan, Nickel und Eisen haltenden) arsens. Kobaltoxydul, welches als *Zaffra*, *Zaffer* oder *Safflor* in den Handel kommt. Die nicht gerösteten Erze werden gewöhnlich in Salpetersäure gelöst, oder in verdünnter, mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefel- oder Salzsäure; das gut geröstete Erz (welches jedoch schwieriger löslich ist als das nicht geröstete) und der Erdkobalt bedürfen nicht des Zusatzes von Salpetersäure.

a. *Abscheidung des Arsens.* — 1. Man verdampft die salpeters. Lösung zur Trockne, wodurch sich viel arsenige Säure abscheidet, die man nach Zusatz von viel Wasser trennt. Hierauf werden der Rest des Arsens, Kupfer, Wismuth und Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. LAUGIER. — 2. Man versetzt die salpeters. Lösung mit kohlens. Kali [oder die Lösung des unter Zusatz von schwarzem Fluß geschmolzenen Speiskobalts in Königswasser, nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure und dem Verdünnen, mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak, DE WITT (*J. pr. Chem.* 71, 239)], bis auch Kobalt niederzufallen beginnt, filtrirt vom arsens. Eisenoxyd, versetzt das Filtrat mit einer heiß gesättigten Lösung von Sauerkleesalz, wodurch in einigen Stunden alles Kobalt als oxals. Salz gefällt wird, während alles Eisen, Arsen und das meiste Nickel gelöst bleiben. Etwa mitgefälltes arsens. Kobaltoxydul läßt sich dem oxals. Salze durch verdünnte Salpetersäure entziehen. QUESNEVILLE (*J. Pharm.*

15, 291 u. 411). — Hess (*Pogg.* 26, 542) kocht mit der Sauerkleesalzlösung, damit sich das oxals. Kobaltoxydul schneller absetzt; diesem ist jedoch oxals. Kupferoxyd beigemischt, nach dem Glühen und Auflösen in Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. — 3. Man versetzt die salpeters. Lösung zuerst mit einem Eisenoxydsalz, dann in Antheilen mit kohlens. Kali (oder kohlens. Kalk, Patera), oder Kalkmilch, Louyet's Beschreibung einer Birminghamer Methode (*Monit. industr.* 1849, 1309; *J. B.* 1849, 634), bis Arsen und Eisen völlig als arsens. Eisenoxyd abgeschieden sind und fällt aus dem Filtrat Wismuth und Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Berthier. — 4. Man schmelzt 1 Th. gepulverten Speiskobalt mit 3 Th. kohlens. Kali und 3 Schwefel in bedecktem Tiegel bei so gelinder Hitze, daß das Schwefelkobalt nicht schmilzt, sondern als (leichter aussüßbares) Krystallpulver bleibt, zieht das Schwefelarsenkalium durch Wasser aus, schmilzt nochmals den Rückstand mit Schwefel und kohlens. Kali, und behandelt mit Wasser. Wöhler (*Pogg.* 6, 227). Hier bleibt vorhandenes Kupfer und Blei im Rückstande, nach dem Lösen in Säure durch Schwefelwasserstoff zu trennen. — 5. Man verpufft 1 Th. Kobaltglanz mit 3 Salpeter und zieht das arsens. Kali mit Wasser aus. Hermbstädt (*Schw.* 31, 105). Patera (*J. pr. Chem.* 67, 21) röstet zuerst das Erz unter Zusatz von Kohle, dann nochmals unter Zusatz von etwas calcinirter Soda und Salpeter und erhält so einen ganz oder fast arsenfreien Rückstand. — 6. Man trägt das feingemahlene, sorgfältig geröstete (und um die Bildung von arsens. Kobaltoxydul zu verhüten, mit Eisenvitriol versetzte) Erz in Antheilen in 3 Th. geschmolzenes halbgesättigtes schwefels. Kali, erhitzt bis zum ruhigen Fluß und bis kein Schwefelsäuredampf mehr entweicht. Die noch flüssige Masse wird mit eisernen Löffeln aus dem Tiegel geschöpft und in kochendes Wasser eingetragen; aus der vom arsens. Eisenoxyd filtrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff Antimon, Wismuth und Kupfer geschieden. Nickel geht nicht in die Lösung über, weil das schwefels. Nickeloxydul [nicht aber das schwefels. Nickeloxydulkali, falls nicht stark geglüht wird, Schnedermann] in der Glühhitze zersetzt wird. Liebig (*Pogg.* 18, 164).

b. *Scheidung des Kobalts vom Nickel, Eisen (und Mangan).* — Bei den meisten der unter a erwähnten Methoden ist das Eisen bereits abgeschieden, im anderen Falle wird es zuvor in Oxydsalz übergeführt. — 1. Man fällt durch etwas überschüssiges kohlens. Natron kohlens. Kobalt- und Nickeloxydul und Eisenoxydhydrat, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit überschüssiger wässriger Oxalsäure, wobei das Eisenoxyd sich löst, während die auch in überschüssiger Oxalsäure unlöslichen oxals. Salze von Kobalt- und Nickeloxydul zurückbleiben, zerreibt letztere mit verdünntem (concentrirtem, Stromeyer) wässrigem Ammoniak und löst sie in einem Ueberschuß des letzteren durch Schütteln und Erwärmen in einem verschlossenen Gefäße. Die filtrirte Lösung, mehrere Tage bis Wochen der Luft ausgesetzt, läßt oxals. Nickeloxydul-Ammoniak fallen (durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Aussetzen an die Luft von beigemengtem Kobaltsalz zu reinigen), während oxals. Kobaltoxydul gelöst bleibt. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand läßt beim Glühen an der Luft Oxyd, bei abgehaltener Luft geglüht, läßt er Metall. Laugier. Hierbei wird zugleich ein manganfreies Präparat erhalten, weil entweder oxals. Manganoxydul sich in Ammoniak nicht löst, oder weil das Mangan sich aus der ammoniakalischen Lösung an der Luft absetzt. Otto (*Lehrb.*, Braunschweig 1860, 3, 13). — 2. Man versetzt mit kohlens. Natron, bis alles Eisenoxyd als rother Niederschlag gefällt ist und trennt das gelöst gebliebene Kobalt- und Nickeloxydul nach b, 1. Stromeyer. Louyet (*Instit.* 1849, 206) kocht mit frisch gefälltem Kobaltoxydulhydrat, um das Eisenoxyd abzuscheiden; nach Anthon (*Repert.* 9, 44) scheidet sich hierdurch zugleich alles Nickeloxydul ab. — 3. Das nach a, 2 erhaltene oxalsaure Kobaltoxydul läßt sich von der kleinen Menge beigemengten Nickelsalzes durch wenig heißes Ammoniak trennen, welches vorzugsweise das oxals. Nickeloxydul mit blauer Farbe löst. Quesneville. — 4. Die nach b, 2 erhaltene, vom Eisenoxyd abfiltrirte Lösung von Kobalt und Nickel wird mit Wasser verdünnt, mit Salmiak, dann mit Kali versetzt und gekocht. Hierbei scheidet sich nur Nickeloxydulhydrat ab, beim Abdampfen in dem Maße, wie der Salmiak zersetzt wird, das Kobaltoxyd. Phillips. Wittstein (*Repert.* 57, 226). — 5. Man versetzt die stark saure Lösung mit essigs. Natron, kocht, um das Eisenoxyd abzuscheiden, und fällt das Kobalt durch Schwefelwasserstoff. Besonders für den schwarzen Erdkobalt zu empfehlen, indem alles Mangan in Lösung bleibt. Wackenroder (*N. Br. Arch.* 16, 133). — 6. Um das Mangan aus einer mit überschüssigem

Ammoniak versetzten manganhaltigen Kobalt- und Nickellösung zu scheiden, erwärmt Otto (*Lehrb.* 3, 14) mit Manganhyperoxydhydrat. — 7. Man fällt mit Chlorkalklösung in Antheilen, wodurch das Kobaltoxyd zuerst sich abscheidet (Louyet's Beschreibung einer Birminghamer Methode). Patera. Hierbei fällt zugleich alles Mangan als Hyperoxydhydrat nieder; durch vorsichtigen Zusatz der Chlorkalklösung wird zuerst Mangan, dann Kobalt, zuletzt Nickel gefällt. Otto. — 8. Claudet (*Phil. Mag. J.* [4] 2, 253; *Chem. Centr.* 1851, 866) löst das Erz in Salpetersäure, fügt dann reichlich Salmiak zu, sättigt mit Ammoniak, schüttelt mit Luft oder Sauerstoff und kocht mit überschüssiger Salzsäure, wodurch Purpureokobaltchlorid, frei von anderen Metallen zu Boden fällt. Beim Sättigen mit Ammoniak fällt zuerst arsens. Eisenoxyd. de Witt. — 9. Das nach a, 4 erhaltene Schwefelkobalt und Schwefelnickel wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, die neutrale wässrige Lösung mit einer concentrirten Lösung von salpetrigs. Kali (vergl. Stromeyer, *J. pr. Chem.* 67, 185) und dann mit etwas verdünnter Salpetersäure versetzt, der in 24 Stunden abgesetzte Niederschlag mit einer Lösung von schwefels. Kali gewaschen, mit kohlens. Natron gekocht und das erhaltene Kobaltoxyd reducirt. de Witt. — Auch aus der schwach sauren salpeters. Lösung von Arsenkobalt, welche außerdem mit Eisenchlorid, Kupfervitriol und Nickelchlorür versetzt war, erhielt de Witt ein von fremden Metallen freies salpetrigs. Kobaltoxydkali. — Ueber andere Methoden zur Trennung von Nickel und Kobalt, welche nur analytische Bedeutung haben, siehe besonders Gauhe (*Anal. Zeitschr.* 5, 73, woselbst auch die betreffende Literatur angeführt ist).

Eigenschaften. Von der Farbe des polirten Eisens, härter als dieses; läßt sich leicht drehen und giebt dabei spiralförmige Späne. Valenciennes. Nach (1) so hämmerbar wie Gußeisen und von faserigem Bruche, Berthier; läßt sich unter dem Hammer etwas abplatten, bricht dann auseinander und zeigt körnigen Bruch. Brunner. Bei Gehalt an Kohle, Arsen, Mangan u. s. w. spröde und von bald feinkörnigem, bald etwas blättrigem Gefüge. Ebenso dehnbar wie Nickel, läßt sich zu dünnem Drath ausziehen, welcher erst bei einer nahezu noch ein Mal so großen Belastung reißt, wie ein gleichdicker Eisendrath. H. Sainte-Claire Deville, nach Versuchen von Wertheim. — Das nach (2) oder (3) bei möglichst niedriger Temperatur reducirte Kobalt ist ein graues Pulver, welches besonders bei Gehalt an Thonerde pyrophorisch ist. Nach (5) glänzende Blättchen. — Spec. Gew. 7,7 Bergman, 8,5131 Berzelius, 8,485 Brunner, 8,5385 Tassaert u. Hauy, 8,7 Lampadius, 8,68 Wielander; das spec. Gew. des durch Wasserstoff reducirten Metalls schwankte in fünf Versuchen zwischen 8,132 und 9,495, Mittel 8,957. Rammelsberg (*Pogg.* 78, 93; *J. B.* 1849, 282). — Schmilzt leichter als Eisen, weit schwieriger als Gold. Magnetisch. Nach Wollaston (*Schw.* 42, 237) verhält sich der Magnetismus des Kobalts zu dem des Eisens = 5 bis 6 : 8 bis 9; nach Lampadius (*Schw.* 10, 147) der des nicht ganz reinen Kobalts zu dem des Eisens = 25 : 55. Nach Faraday (*Pogg.* 47, 219) ist reines Kobalt nicht magnetisch, auch nicht bei einer Kälte von ungefähr —80°. — Kobaltdrath bis zur oberflächlichen Oxydation erhitzt, dann noch heiß in rauchende Salpetersäure getaucht, wird passiv. Nicklès (*Compt. rend.* 38, 284; *J. B.* 1853, 273).

Kobalt ist zwei- und vierwerthig. Atomgewicht = 59. — Rothhoff (*Pogg.* 8, 185) fand durch Umwandlung einer gewogenen Menge Oxydul in Chlorür und Bestimmung des Chlors Co = 58,94. — Aus dem Verhältniß zwischen Kohlenstoff und Kobalt im oxals. Kobaltoxydul fand Schneider (*Pogg.* 101, 387; *J. B.* 1857, 226) im Mittel von vier Versuchen Co = 60,006. — Marignac (*Arch. ph. nat.* [2] 1, 373; *J. B.* 1857, 225) erhielt durch Analyse des schwefelsauren Salzes 58,64 bis 58,76, durch die des wasserfreien Chlorürs 58,72 bis 58,84, durch die des krystallisirten und dann bei 100° getrockneten Chlorürs 58,84 bis 59,02. — Nach zahlreichen Analysen von Kobaltammoniakverbindungen ist Co = 59. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 25, 438). — Durch Bestimmung des Chlors im Kobaltchlorür erhielt Dumas (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 2) in fünf Versuchen 59,00 bis 59,18. — Russel

(*Chem. Soc. J.* [2] 1, 51; *J. B.* 1863, 265) reducirte reines Kobaltoxydul durch Wasserstoff und fand im Mittel von 15 Versuchen 58,74. — Durch Reduction von Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom erhielt SOMMARUGA (*Wien. Akad. Ber.* 54 [2], 50; *J. B.* 1866, 243) im Mittel von 7 Versuchen 59,93. Vergl. SCHNEIDER (*Pogg.* 130, 303). — WINKLER (*Anal. Zeitschr.* 6, 18; *J. B.* 1867, 289) ließ bekannte Mengen des reinen Metalls auf überschüssige neutrale Goldlösung einwirken und wog das abgeschiedene Gold; im Mittel von 5 Bestimmungen wurde das Atomgewicht des Kobalts zu 58,992 gefunden. — RUSSEL (*Chem. News* 20, 20; *Anal. Zeitschr.* 9, 155) fand durch Lösen des reinen Metalls in Salzsäure und Ermitteln der entwickelten Wasserstoffmenge im Mittel von vier Versuchen 58,76. — LEE (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 787) bestimmte durch je sechs Versuche den Kobaltgehalt im Strychninkobaltcyanid, Brucinkobaltcyanid und Purpureokobaltchlorid und fand als Atomgewicht des Kobalts 59,05, 59,15 und 59,09.

Verbindungen des Kobalts.

Kobalt und Sauerstoff.

A. *Kobaltoxydul.* — a. *Wasserfreies.* CoO. Sonst *Kobaltoxyd.* — *Bildung.* 1. Das zusammenhängende Kobalt oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beim Glühen langsam zu Oxydul, dann zu Oxydoxydul; in heftiger Hitze verbrennt es mit rothem Feuer. Das nach (2) bei gelinder Wärme reducirte Kobalt verbrennt nach MAGNUS und W. HENRY bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; auch das bei Glühhitze reducirte zieht nach HESS aus der Luft allmählich Sauerstoff an. Bei diesen Verbrennungen kann theils Oxydul, theils Oxyd entstehen. — 2. Beim heftigen Glühen des Oxydoxyduls. PROUST (*J. Phys.* 63, 421). RUSSEL. C. D. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 6, 83). — 3. Kobaltoxyd wird durch starkes Erhitzen im Ammoniakgase zuerst zu braungelbem Oxydul, dann allmählich zu Metall. Bei gelinder Hitze, wo das Oxyd 14 bis 16 Proc. Sauerstoff verliert, erhält man an der Luft verglimmende Producte; ist der Sauerstoffverlust geringer oder größer, an der Luft unverändert bleibende. VORSTER (*Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde von Nickel und Kobalt*, Göttingen 1861; *J. B.* 1861, 310). — 4. Glühendes Kobalt zersetzt den Wasserdampf in Wasserstoff und Kobaltoxydul. DESPRETZ, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351). Das Kobalt zersetzt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung; erhitztes Vitriolöl unter Entwicklung schwefliger Säure, Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas. In allen diesen Fällen erzeugt sich ein Kobaltoxydulsalz.

Darstellung. 1. Man glüht das nach (2) reducirte pulvrige Metall im offenen Platintiegel. WINKELBLECH. — 2. Man leitet über das nicht über 350^0 erhitzte Kobaltoxydulhydrat Wasserstoff. In einer Glaskugel im Quecksilberbade, da bei höherer Temperatur Reduction erfolgen würde. WINKELBLECH. — 3. Man glüht gelinde das gewässerte oder kohlens. Oxydul bei abgehaltener Luft. WINKELBLECH. BEETZ (*Pogg.* 61, 472). In einer damit gefüllten Röhre, welche zu einer Spitze ausgezogen ist. WINKELBLECH. — Das Oxydul muß in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt werden, da es anderenfalls an der Luft allmählich braun wird. WINKELBLECH. — 4. Man glüht das schwarze Kobaltoxydoxydul im Kohlensäurestrom, wodurch es 6,82 Proc. an Gewicht verliert, selbst bei $^3/_4$-stündigem Glühen nicht mehr. RUSSEL (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 51; *J. B.* 1863, 265). — 5. Beim Glühen des Kobaltchlorürs im Wasserdampf. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 97, 212; *J. B.* 1855, 406). — Die durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit überschüssigem Kalihydrat sich bildenden Krystalle, welche BECQUEREL)*Ann. Chim. Phys.* 51, 105) für krystallisches Kobaltoxydul ansah, sind nach SCHWAR-

zenberg kobalts. Kali. — Bei der Zersetzung von Purpureokobaltchlorid durch Hitze erhielt Reakirt (*Sill. Am. J.* [2] 15, 120; *J. B.* 1853, 372) zufällig neben Chlorkobalt schwarze mikroskopische, nicht magnetische, in Salz- oder Salpetersäure unlösliche, nach dem Schmelzen mit halbgesättigtem schwefels. Kali leicht lösliche Oktaeder, nach Ihm krystallisches Kobaltoxydul, nach Schwarzenberg wahrscheinlich Kobaltoxydoxydul. — Erscheint gewöhnlich als hellgrüngraues, Proust, als olivengrünes, Winkelblech, Beetz, nicht magnetisches Pulver. Das nach (4) dargestellte Kobaltoxydul ist hellbraun, wenig hygroskopisch, nimmt in mehreren Wochen keinen Sauerstoff aus der Luft auf; selbst 8 bis 9 Monate aufbewahrt, hält es nur Spuren eines höheren Oxyds. Russel. — Beim langsamen Abkühlen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf. Russel. C. D. Braun.

Zersetzungen. Durch Wasserstoff (Ammoniak, Vorster), Kohle, Kohlenoxyd, Kalium und Natrium in höherer Temperatur zu Metall. Bei derselben Glühhitze, bei welcher Kobaltoxydul durch überschüssiges Wasserstoffgas reducirt wird, zersetzt auch das Kobalt den überschüssigen Wasserdampf. Despretz. Auch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu gleichen Maßen reducirt das Kobaltoxydul vollständig, und ist daher ohne Wirkung auf metallisches Kobalt. Laurent. — Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle wird das Oxydul in der inneren Löthrohrflamme leicht zu Metall reducirt, welches nach dem Fortwaschen des Natrons und der Kohle als graues magnetisches Pulver erscheint. Berzelius. — Durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkobalt und schweflige Säure; mit Schwefelwasserstoff in Schwefelkobalt und Wasser. Auch das geglühte Oxydul zersetzt heiße Salmiaklösung und löst sich darin auf. Die Lösung ist concentrirt blaugrün, verdünnt rosenroth. H. Rose.

			Berthier.	Russel (4).	Beetz (3).
Co	59	78,67	78,75	78,593	78,33
O	16	21,33	21,25	21,407	21,67
CoO	75	100,00	100,00	100,000	100,00

b. *Kobaltoxydulhydrat.* — Man zersetzt ein Kobaltoxydulsalz bei abgehaltener Luft durch conc. Kali. Die blaue Farbe (des anfangs niederfallenden basischen Salzes, Beetz) geht, besonders schnell beim Kochen, durch Violett in Rosenroth über. Proust. Wirft man einen Krystall von schwefels. oder salpeters. Kobaltoxydul in Kalilauge und verschließt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der schnell violett, dann rosenroth wird; tropft man Kobaltlösung in kochende Kalilauge, so ist der Farbenübergang kaum wahrnehmbar; kocht man gewässertes kohlens. Kobaltoxydul mit Kalilauge, so entsteht zuerst voluminöses blaues Oxydul, welches violett, dann zu rosenrothem Hydrat wird. Proust. Man befreie die Kalilauge und die Kobaltlösung vor dem Mischen durch Kochen von der absorbirten Luft. Winkelblech. Der Niederschlag kann nach Winkelblech an der Luft gewaschen und getrocknet werden, ohne seine Farbe zu ändern, nur daß während des Trocknens ein zarter brauner Anflug entsteht; nach Proust wird er, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, bräunlich und zuletzt zu braunem Oxydhydrat. Fällt man ganz luftfreie Kobaltlösung mit luftfreiem Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man einen rein blauen Niederschlag, in dem sich noch Reste der Säure finden. Bei längerer Digestion geht er auch bei völligem Luftabschluß in rosenrothes Hydrat über. Beetz. — Nach Fremy (*J. Pharm.* [3] 19, 404; *J. B.* 1851, 637) ist das durch Kali gefällte Oxydul stets kalihaltig. — Rosenrothes Pulver, Winkelblech, bräunlich rosenrothes, Proust, diese Färbung ist die Folge einer sehr geringen Oxydation. Beetz. — Verliert über 100° Wasser.

			Winkelblech.	Proust.	Schaffner.	Beetz.
CoO	75	80,64	80,42	79,5		
H^2O	18	19,36	19,32	20,5	19,43	19,29
$Co.O^2.H^2$	93	100,00	99,74	100,0		

Schaffner (*Ann. Pharm.* 51, 168). Beetz fand außerdem 63,47 Proc. Co (Rechn. 63,44).

28*

Kobaltoxydulsalze. — Man erhält sie durch Auflösen des Metalls in stärkeren Säuren (III, 434); durch Behandeln des Oxyduls, des Oxydhydrats, der höheren Oxyde oder des kohlens. Oxyduls mit Säuren oder durch Doppelzersetzung. Auch löst sich das Oxydulhydrat und das kohlens. Oxydul in schwefels., salzs., salpeters. oder bernsteins. Ammoniak, Brett, Wittstein, beim Kochen unter Ammoniakentwicklung. Demarçay. Die unlöslichen Kobaltoxydulsalze sind pfirsichblüthroth oder violett, die löslichen im wasserhaltigen Zustande carmoisinroth, im wasserfreien lila oder blau. Auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salzsäure färben sich die Lösungen so intensiv blau, daß noch $^1/_{20}$ mg. Kobalt in 1 cbcm. Lösung erkennbar ist. Chancel (*Procès verbaux des séances de l'acad. de Montpellier* 1863, 1; *J. B.* 1866, 805). Beim Glühen verlieren die Salze ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur zum Theil. Gegen kohlens. Natron verhalten sie sich vor dem Löthrohr wie das Kobaltoxydul. Sie färben die Borax- und Phosphorsalzperle in der inneren und äußeren Flamme tiefblau, bei Kerzenlicht erscheint die Farbe mehr schmutzigviolett. Ueber Löthrohrreactionen s. ferner Bunsen (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 780).

Aus den gelösten Kobaltoxydulsalzen fällen nur Zink, Kadmium (und Magnesium, Roussin) metallisches Kobalt. Auch bei sehr langer Einwirkung fällen Zink und Kadmium das Kobalt aus der salzs. Lösung nicht vollständig und aus der salpeters. gar nicht. N. Fischer (*Pogg.* 9, 266). Aus kochendem Kobaltchlorür oder schwefelsaurem Kobaltoxydul fällt überschüssiges Zink alles Kobalt als schwarzes Metallpulver. Becquerel. Die neutralen Salzlösungen röthen Lackmus. Die Lösungen der neutralen Kobaltoxydulsalze mit starken Säuren werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; erst nach langer Zeit zeigen sich sehr geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages. Nach Zusatz von essigs. Natron wird alles Kobalt als schwarzes Schwefelkobalt gefällt; auch aus neutralem essigs. Kobaltoxydul scheidet Schwefelwasserstoff das Kobalt als Schwefelkobalt, nicht aber, wenn freie Essigsäure zugesetzt wurde. — Schwefelwasserstoffalkalimetalle und Schwefelalkalimetalle fällen alles Kobalt als Schwefelkobalt. Nach Terreil (*Compt. rend.* 45, 652; *J. B.* 1857, 593) ist die Fällung bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak unvollständig, nach Fresenius begünstigt Salmiak die Fällung durch Schwefelammonium wesentlich. Der Niederschlag ist im Ueberschuß der Fällungsmittel unlöslich und setzt sich gut ab. Er löst sich nicht in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, nicht in conc. Essigsäure, Wackenroder (*N. Br. Arch.* 16, 129), er verändert seine Farbe nicht an der Luft, löst sich in Fünffach-Schwefelkalium mit dunkelbrauner Farbe, aber scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure vollständig wieder ab. — Schmelzt man Kobaltoxydul mit kohlensaurem Natron und überschüssigem Schwefel, so bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser alles Schwefelkobalt ungelöst. — Auch gewässertes Schwefelmangan fällt aus Kobaltoxydulsalzen gewässertes Schwefelkobalt. Anthon. Aus neutralen Kobaltsalzen fällt unterschwefligs. Natron das Kobalt schwierig und selbst bei 100° unvollständig als Schwefelkobalt. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 37, 346; *J. B.* 1864, 183). — Kali oder Natron fällen blaues basisches Salz, beim Erhitzen oder beim Stehen in rosenrothes Oxydulhydrat übergehend, im Ueberschuß der Kalilauge ganz unlöslich, an der Luft mißfarbig werdend. — Bei Gegenwart von viel Weingeist schlägt sich besonders bei 60 bis 80° braunes Oxydhydrat nieder. Remelé (*Anal. Zeitschr.* 3, 313). Bei Gegenwart von genügend viel Chlorammonium bewirkt Kali oder Natron in luftfreier Lösung keine Fällung, in lufthaltiger

einen geringen braunen Niederschlag. WINKELBLECH. — Eine geringe Menge Ammoniak erzeugt einen blauen Niederschlag, der bei längerer Digestion und bei Luftabschluß roth wird. An der Luft wird es grünlich; es löst sich im überschüssigen Ammoniak zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche an der Luft durch Oxydation braunroth wird, und aus welcher fixes Alkali einen Theil des Kobalts als blaues basisches Salz fällt. Mehrere Tage der Luft ausgesetzt, giebt die Lösung mit Salmiak und überschüssiger Salzsäure einen rosenrothen Niederschlag von Purpureokobaltchlorid, der sich in Salzsäure und Salmiaklösung nicht löst. — Kohlensaures Kali oder Natron fällen rosenrothes basisch-kohlens. Salz, im Ueberschuß der Fällungsmittel nicht, in Salmiak leicht löslich. Beim Kochen mit einem Ueberschuß der Fällungsmittel wird der Niederschlag unter Kohlensäureentwicklung violett oder blau; einige Zeit gekocht, dann der Luft ausgesetzt wird er grün. Kohlens. Ammoniak erzeugt einen voluminösen, rosenrothen Niederschlag, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich; bei Gegenwart von Salmiak ist kohlens. Ammoniak ohne fällende Wirkung. Halbgesättigtes kohlens. Kali bringt einen ähnlichen Niederschlag hervor, wobei die Flüssigkeit erst nach längerer Zeit entfärbt wird. Der Niederschlag wird allmählich zu rosenrothem, krystallischem kohlens. Kobaltoxydul-Kali. Halbgesättigtes kohlens. Natron fällt fast neutrales kohlens. Kobaltoxydul, H. ROSE; es erzeugt zuerst eine violette Lösung, welche auf Zusatz von mehr Kobaltsalz einen rosenrothen Niederschlag abscheidet. FIELD. Vergl. kohlens. Kobaltoxydul (III, 444). Weinsäure und Citronensäure verhindern die Fällung durch Alkalien, nicht aber die durch Schwefelammonium. H. ROSE. Eine Lösung von kohlens. Kobaltoxydul in diesen Säuren wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. FIELD (*Chem. News* 3, 65; *J. B.* 1861, 863). — Die durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge werden durch Chlornatron in Oxydhydrat verwandelt. — Kohlens. Baryt, Strontian, Kalk und kohlens. Magnesia fällen die Kobaltoxydulsalze nicht in der Kälte, aber völlig bei mehr als 75°, DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240), reine Magnesia fällt rascher als kohlens., DÖBEREINER (*Schw.* 63, 482); schwefels. Kobaltoxydul wird bei langem Stehen mit kohlens. Baryt größtentheils gefällt. H. ROSE. — Phosphors. Natron fällt blaues phosphors. Kobaltoxydul. Schwefligs. Kali (nicht Ammoniak) schlägt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisch-schwefligs. Oxydul nieder. BERTHIER. Gelöstes Wasserglas fällt die Kobaltsalze blau, und färbt sie noch bei einer Verdünnung blau, bei welcher Kali keine Wirkung mehr zeigt. FUCHS. Zinnoxydulhydrat, Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd fällen in der Siedhitze das Chlorkobalt vollständig. DEMARÇAY. — Braunes Bleihyperoxyd, in eine (neutrale, GAUHE) Kobaltoxydullösung gebracht, scheidet nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen alles Kobalt als Oxydhydrat. GIBBS (*Sill. Am. J.* 14, 204; *J. B.* 1852, 728). H. ROSE (*Pogg.* 110, 413). — Salpetrigs. Kali erzeugt in conc. schwach essigs. Kobaltoxydullösungen sogleich, in verdünnteren nach längerem Stehen einen gelben krystallischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali, im Ueberschuß der Fällungsmittel nicht löslich. FISCHER (*Pogg.* 74, 115; *J. B.* 1847 u. 1848, 384). SAINT-ÈVRE (*Compt. rend.* 33, 166; *J. B.* 1851, 359). Bei Gegenwart von Chlorbarium, -Strontium oder -Calcium entstehen, jedoch nur in conc. Lösungen, krystallische schwarzgrüne Tripelsalze, welche Kobaltoxydul halten. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 385; *J. B.* 1866, 247). — Versetzt man eine Kobalt-

oxydullösung mit conc. Cyankaliumlösung, bis der anfangs entstehende Niederschlag gelöst ist, dann mit einer conc. Lösung von salpetrigs. Kali und einigen Tropfen Essigsäure, so wird sie in verdünnterem Zustande orangerosa, in concentrirtem dunkelorange bis blutroth (durch Bildung von Nitrocyankobaltkalium?); in der Wärme, auf Zusatz von Ammoniak oder beim Ansäuern verschwindet die Farbe. C. D. Braun (*J. pr. Chem.* 91, 107; *J. B.* 1864, 266). — Kobaltlösungen mit essigsaurem und unterchlorigs. Natron versetzt, werden intensiv rosenroth, durch mehr unterchlorigs. Natron hell gelbbraun, dann schon in der Kälte rasch fast schwarz; aber auch beim Erhitzen scheidet sich nichts ab; auf Zusatz von kohlens. Natron wird alles Kobalt als Oxyd mit tiefbrauner Farbe gefällt. Popp (*Ann. Pharm.* 131, 363; *J. B.* 1864, 267). — Salpeters. Kobaltoxydul zu einer mit wenig Chlornatron versetzten Lösung von halbgesättigtem kohlens. Natron gebracht, erzeugt ohne Kohlensäureentwicklung eine intensiv hellgrüne Flüssigkeit, welche, wenn sie nicht zu concentrirt ist, lange Zeit ohne Zersetzung gekocht werden kann. Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 48 u. 70; *J. B.* 1861, 309). Eine Kobaltoxydullösung, in der Kälte mit pyrophosphors. Natron, dann mit Chlornatron versetzt, wird je nach der Kobaltmenge braun bis schwarz; eine Nickellösung bleibt klar. Beim Erhitzen bilden sich in beiden schwarze Niederschläge. C. D. Braun (*Anal. Zeitschr.* 7, 348). — Oxalsäure trübt die Kobaltoxydulsalze erst nach einiger Zeit und fällt allmählich fast alles Kobalt als blaßrosenrothes (fast weißes, H. Rose) oxals. Oxydul, in Ammoniak und kohlens. Ammoniak, jedoch schwierig löslich. Durch saure und besonders durch normale oxals. Alkalien erfolgt keine oder unvollständige Fällung. H. Rose. — Cyankalium fällt rothbraunes Kobaltcyanür, im Ueberschuß der Fällungsmittel als Kaliumkobaltcyanür löslich. Die Lösung ist grasgrün, nicht fällbar durch Alkalien, Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien, durch Salzsäure wird sie röthlichweiß gefällt. Kocht man nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, oder leitet man in die mit Kali- oder Natronlauge versetzte kalte Lösung Chlor, so wird Kobaltidcyankalium erzeugt, Liebig, in dessen Lösung Salzsäure keinen Niederschlag hervorbringt, Gmelin, und welches auch durch Digestion mit Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Wöhler. — Ferrocyankalium fällt Kobaltoxydulsalze graugrün; der Niederschlag wird in der Siedhitze bei Luftzutritt schön dunkelblau. Remelé. Ferridcyankalium giebt einen braunrothen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, welcher nach Remelé in der Siedhitze dunkelgrün wird. — Ueber das Verhalten ammoniakalischer Kobaltlösungen zu Ferridcyankalium s. Skey (*Chem. News* 15, 111; *J. B.* 1867, 850); Tyro (*Chem. News* 1867, 328; *Anal. Zeitschr.* 8, 207); Gintl (*Anal. Zeitschr.* 9, 231). — Galläpfeltinctur fällt die essigs. Lösung, nicht die in stärkeren Säuren, hellrothbraun.

B. *Kobaltoxyduloxyd.* — a. $6CoO,Co^2O^3$. — *Gewässertes.* α. $6CoO,Co^2O^3,20H^2O$. — 1. Man fällt salpeters. Kobaltoxydul durch Ammoniak, setzt die Flüssigkeit bis der blaue Niederschlag grün geworden ist, dann diesen in Wasser vertheilt der Luft aus, bis er sich völlig gelb gefärbt hat. So hält er noch eine Spur Salpetersäure und auf 97,76 Proc. Oxydul 2,24 Sauerstoff (Rechn. 97,4 und 2,6). Winkelblech. Vergl. Braun (*Anal. Zeitschr.* 7, 336). — 2. Kalilauge bewirkt in dem rasch filtrirten (vergl. schwefels. Kobaltoxydoxydul) Gemisch von Kobaltvitriol und Ammoniak einen grünen Niederschlag, der bei 30° heller grün, zuletzt hellgelb wird. Er hält dann 63,23 Proc. Co^8O^9; 36,77 H^2O (Rechn. 63,11 und 36,89). Er löst sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen bis auf braunes Oxydhydrat, das sich später und beim Erwärmen ebenfalls löst. Gentele (*J. pr. Chem.* 69, 131). — β. $6CoO,Co^2O^3,8H^2O$. — 1. Das nach (2) dargestellte Hydrat α wird in frischem oder bei 30° getrocknetem Zustande durch Kalilauge bei gelinder Wärme dunkelbraun, bei 30° getrocknet ist es tief blauschwarz und hält dann 81,66 Proc. Co^8O^9, 18,34 H^2O (Rechn. 81,05 und

18,95). — 2. Das braune Filtrat vom Niederschlage *a* (2) setzt beim Stehen einen braunen Niederschlag ab, der mit *β* (1) gleich zusammengesetzt ist. GENTELE.

b. $4CoO,Co^2O^3$. — 1. Man glüht das Oxydulhydrat längere Zeit stark an der Luft oder reducirt das Oxydul bei gelindester Wärme durch Wasserstoff zu Metall, welches dann durch Luftzutritt wieder verbrannt wird. WINKELBLECH. BEETZ. — 2. Durch Glühen des kohlens. Kobaltoxyduls oder des Chlorürs an der Luft. BEETZ. Vergl. d, *a*. — Auch nach H. ROSE (*Pogg*. 84, 560) bildet sich beim Glühen des Oxydulhydrats oder der basisch-kohlens. Salze [nach KROK (*Acta Univers. Lund*. 1870) bei heftigem Glühen des Oxydhydrats] in den meisten Fällen $4CoO,Co^2O^3$, jedoch nicht immer. Vergl. c und d. — Zartes sammtschwarzes Pulver, WINKELBLECH, sehr stabil, verändert sich nicht beim Kochen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, nicht beim Schmelzen mit kohlens. Alkalien; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die aus dem Chlorür dargestellte Verbindung in Salzsäure leicht löslich, aber ohne Veränderung der Zusammensetzung. BEETZ.

			WINKELBLECH. Mittel.	BEETZ. Mittel.
6 Co	354	75,96	75,82	76,18
7 O	112	24,04	24,06	
$4CoO,Co^2O^3$	466	100,00	99,88	

c. $2CoO,Co^2O^3$. — Beim Glühen des bei 100° getrockneten Salzes $5CoO,2CO^2,4H^2O$ im bedeckten Tiegel (*a*, im offenen Tiegel entstand d) oder durch fortgesetztes Glühen desselben, bei 150° getrockneten Salzes (*β*). H. ROSE. — Beim Erhitzen von Luteokobaltchlorid mit dem 30- bis 40-fachen Gewicht Wasser auf 70 bis 100° im zugeschmolzenen Rohr erhielt MILLS (*Phil. Mag*. [4] 35, 249; *J. B*. 1868, 265) einen schwarzen Niederschlag (*γ*); ein ähnlicher Niederschlag (*δ*) wurde durch gleiche Behandlung von Purpureochlorid erhalten. Vergl. d, *β*, *aa* und *ββ*.

			H. ROSE. *a*.	H. ROSE. *β*.	MILLS. *γ*.	MILLS. *δ*.
4 Co	236	74,68	74,25	74,61	75,37	75,25
5 O	80	25,32	25,75	25,39	24,63	24,75
$2CoO,Co^2O^3$	316	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

γ war einen Monat, *δ* sechs Wochen neben Schwefelsäure getrocknet. Die unter *γ* aufgeführte Analyse ist nach Abzug von 13,61 Proc. SiO^2 und 8,27 Proc. H^2O, die unter *δ* nach Abzug von 12,42 Proc. SiO^2, 11,43 Proc. H^2O berechnet.

d. CoO,Co^2O^3. — *a*. *Wasserfreies*. — 1. Bei gelindem oder starkem Glühen des salpeters. Kobaltoxyduls an der Luft. FREMY (*Ann. Chim. Phys*. [3] 35, 260; *J. B*. 1852, 402). C. D. BRAUN (*Anal. Zeitschr*. 6, 82). Vergl. C. — 2. Durch Erhitzen des Kobaltoxyds oder des Oxydhydrats an der Luft. HESS (*Pogg*. 26, 542). WINKELBLECH. BEETZ. — 3. Durch mäßiges Rothglühen des Oxydulhydrats, des kohlens. oder oxals. Oxyduls an der Luft oder im Sauerstoff. In höherer Temperatur bildet sich b. RAMMELSBERG (*Pogg*. 78, 93; *J. B*. 1849, 282). Auch H. ROSE erhielt dieses Oxyd beim Glühen des unter c erwähnten kohlens. Salzes in offenem Tiegel. — 4. Durch Glühen des Oxydoxyduls $4Co^3O^4,3H^2O$ (vergl. d, *β*). H. ROSE. — Krystallisch wird es erhalten 5. durch Glühen eines trocknen Gemenges von Salmiak mit oxals. Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür im Sauerstoff oder an der Luft, oder von Salmiak mit Kobaltchlorür im Sauerstoff (wobei sich zuerst Kobaltchlorür bildet) und Ausziehen des Rückstandes mit heißer concentrirter Salzsäure. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm*. 97, 211; *J. B*. 1855, 406). — 6. Zuweilen durch Erhitzen von Roseokobaltchlorid. GENTH u. GIBBS (*Sill. Am. J*. [2] 23, 257; *J. B*. 1857, 230). — Nach (1) bis (4) schwarzes Pulver, von 5,833 bis 6,296 spec. Gew. RAMMELSBERG. Zieht nach BRAUN Wasser aus der Luft an. Nach (5) und (6) stahlgraue, sehr harte, metallglänzende mikroskopische Oktaeder, in kochender concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Königs-

wasser unlöslich, bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und durch Schmelzen mit halb-gesättigtem schwefels. Kali oder Natron mit blauer Farbe löslich. SCHWARZENBERG. GIBBS u. GENTH. Nicht magnetisch, von schwarzem Strich. SCHWARZENBERG.

			HESS. (2)	WINKELBLECH (2).	FREMY. (1)	H. ROSE. (3)	(4)	SCHWARZENBERG (5).	GIBBS u. GENTH (6)
3 Co	177	73,44	73,57	73,20	73,2	73,84	73,09	73,86	73,41
4 O	64	26,56	26,43	26,44	26,8	26,16	26,91	26,37	25,91
CoO,Co^2O^3	241	100,00	100,00	99,64	100,0	100,00	100,00	100,23	99,32

RAMMELSBERG (3) fand 72,69 bis 74,44 Proc. Co.

β. Gewässertes. — Der beim Erhitzen des Salzes $3CoO,2CO^2,4H^2O$ auf 200° bleibende schwarze Rückstand ist, nachdem er längere Zeit an der Luft gelegen, $Co^3O^4,2H^2O$ (Rechn. 63,89 Proc. Co, 17,34 O, 5,77 wirksamer O, 13,00 H^2O; gef. 64,88, 17,59, 5,82, 13,06). Er verliert bei 100° 4,43 Proc. an Gewicht, was der Verbindung $3Co^3O^4,5H^2O$ entspricht; bei 110° ist seine Zusammensetzung $4Co^3O^4,3H^2O$; bei 200° $4Co^3O^4,H^2O$. Die so getrocknete Verbindung nimmt in 5 Tagen Wasser aus der Luft auf, so daß das Hydrat $4Co^3O^4,3H^2O$ entsteht (Rechn. 7,20 Proc. H^2O, gef. 7,34). BRAUN. Auch das von H. ROSE durch Erhitzen des unter c erwähnten kohlensauren Salzes auf 200° erhaltene schwarze kohlensäurefreie Pulver hat nach BRAUN die Zusammensetzung $4Co^3O^4,3H^2O$ (gef. 69,49 Proc. Co, 94,98 Co^3O^4; Rechn. 69,55 und 94,7). — *αα.* $Co^3O^4,3H^2O$. — Beim Kochen einer Lösung von schwefels. Roseokobaltoxyd. Dunkelbraunes Pulver, zu einer schwarzen Masse von Harzglanz austrocknend. Löslich in Oxalsäure mit grüner Farbe; die Lösung zersetzt sich in der Hitze. Salzsäure löst unter Chlorentwicklung zu Chlorür. GIBBS u. GENTH. — *ββ.* $Co^3O^4,7H^2O$. — Der Niederschlag, welchen überschüssiges Kali in einer Kobaltoxydullösung erzeugt, wird in einer Flasche mit Sauerstoff schnell braun. FREMY.

αα. Lufttrocken.			GIBBS u. GENTH.	*ββ.* Im leeren Raum.			FREMY.
3 Co	177	60,00	60,05	3 Co	177	48,4	
4 O	64	21,69	21,38	4 O	64	17,4	16,4
3 H^2O	54	18,31	18,03	7 H^2O	126	34,2	35,8
$CoO,Co^2O^3,3H^2O$	295	100,00	99,46	$CoO,Co^2O^3,7H^2O$	367	100,0	

Auch nach CLAUDET hat die Verbindung *αα* die angegebene Zusammensetzung.

e. $CoO,3Co^2O^3$. — Die durch Erhitzen von Purpureo- oder Luteokobaltchlorid mit 2 At. Kobaltchlorür und Wasser auf etwa 100° in zugeschmolzenen Röhren erhaltenen schwarzen Niederschläge hielten nach Abzug von viel aus dem Glase stammender Kieselsäure und Wasser 72,31 und 72,91 Proc. Co, 27,69 und 27,09 Proc. Sauerstoff (Rechn. 72,06 und 27,94). MILLS (*Phil. Mag.* [4] 35, 257).

f. Kobalt zersetzt Wasserstoffhyperoxyd lebhaft und bildet ein bräunliches Oxyd, gegen Wasserstoffhyperoxyd indifferent, Jodkaliumkleister zersetzend. Dasselbe scheint sich durch Reduction von Kobaltoxydhydrat oder durch Oxydation von Oxydulhydrat, beides mittelst Wasserstoffhyperoxyd zu bilden. SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 174).

Kobaltoxydoxydulsalze. — Das Hydrat $Co^3O^4,7H^2O$ löst sich in schwachen Säuren, besonders in Essigsäure, unter Bildung brauner, wenig beständiger Salze. FREMY.

C. *Kobaltoxyd.* Co^2O^3. — Sonst *Kobalthyperoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Man glüht salpeters. Kobaltoxydul sehr gelinde, PROUST, bis zur Entfernung aller Salpetersäure, was erst nach wiederholtem Zerreiben und schwierig ohne gleichzeitige Bildung von Oxydoxydul gelingt. WINKELBLECH. BEETZ. — 2. Man zersetzt Chlorkobalt auf trocknem Wege durch kohlens. Natron und wäscht aus. HESS (*Pogg.* 26, 542). — Nach früheren Angaben entsteht das Oxyd auch bei gelindem Glühen des Metalls oder Oxyduls an der Luft;

nach PROUST entzündet sich in einem verschlossenen Tiegel erhitztes kohlens. Oxydul beim Oeffnen; aber nach HESS, WINKELBLECH u. A. entsteht hierbei nur Oxydoxydul d. — Braunschwarz, nach (2) braunes Pulver. — Verwandelt sich bei schwächerem Glühen unter Sauerstoffentwicklung in Oxydoxydul, Co^3O^4. HESS. WINKELBLECH. A. D. BRAUN. Nach PROUST und A. D. BRAUN bleibt bei heftigem Glühen Oxydul; nach ROTHHOFF (*Schw.* 22, 329) verlieren 100 Th. Oxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Sauerstoff unter Rücklassung von Oxydul. Kobaltoxyd im trocknen Ammoniakgase gelinde erhitzt, wird zuerst zu lebhaft braungelbem Oxydul, zuletzt zu Metall. Vergl. III, 434, A, a (3). Gleichzeitig bildet sich salpeters. Ammoniak. VORSTER (*Einwirk. des Ammoniaks auf Nickel- u. Kobaltoxyde*, Göttingen 1861, 30). Die übrigen Zersetzungen s. bei Kobaltoxydhydrat.

			WINKELBLECH.	BEETZ.
2 Co	118	71,08	70,94	70,68
3 O	48	28,92	29,05	
Co^2O^3	166	100,00	99,99	

b. *Gewässertes. Kobaltoxydhydrat.* — *α.* $3Co^2O^3,2H^2O$. — Bei einstündigem Erhitzen von 1 At. Purpureochlorid mit 2 At. Chlorür und Wasser im offenen Gefäße bildet sich durch Einwirkung der atmosphärischen Luft dieses Hydrat. MILLS (*Phil. Mag.* [4] 35, 257).

	Bei 70 bis 80°.		MILLS.
6 Co	354	66,29	66,37
9 O	144	26,97	26,88
2 H^2O	36	6,74	6,75
$3Co^2O^3,2H^2O$	534	100,00	100,00

β. $Co^2O^3,2H^2O$. — Bringt man ein Kobaltsalz in den Strom einer aus wenigstens 100 großen Plattenpaaren bestehenden Säule, so setzt sich am +Pol Kobaltoxyd ab. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 219). — 1. Das feingepulverte Hydrat *γ*, acht Tage neben Schwefelsäure getrocknet (vergl. *γ*), hält nach HESS 18,3, nach BRAUN längere Zeit bei 100° getrocknet 19,6 Proc. Wasser (Rechn. 17,82). — Auch das durch Kalilauge aus weingeistigem salpeters. Kobaltoxydul bei 60 bis 80° gefällte Oxydhydrat (vergl. Kobaltoxydulsalze, III, 436) hält nach REMELÉ $2H^2O$. — 2. Bei Elektrolyse einer Lösung von weins. Kobaltoxydulkali (aus 40 g. salpeters. Kobaltoxydul auf 500 cbcm. Zersetzungsflüssigkeit) in Natronlauge mittelst zweier Daniell'scher Elemente und Anwendung von Polen aus Platinplatten bilden sich nach etwa 20 Minuten auf dem +Pol prächtige Interferenzfarben, dann entsteht eine schwarze glänzende Schicht von Oxydhydrat, welches sich, im Vacuum getrocknet, leicht in kleinen Schuppen ablöst. Spec. Gew. 2,483. Entwickelt mit Salzsäure Chlor; giebt mit Salpeter- oder Schwefelsäure dunkelbraune, durch Erhitzen prächtig blau werdende Lösungen. Hält 59,09 Proc. Co (Rechn. 58,42). WERNICKE (*Pogg.* 141, 120).

γ. $Co^2O^3,3H^2O$. — 1. Man sättigt Wasser, in welchem gewässertes oder kohlens. Kobaltoxydul vertheilt ist, mit Chlor (kocht mit Natron, A. D. BRAUN), wäscht und trocknet. PROUST, WINKELBLECH. Auch kann man frischgefälltes kohlensaures Oxydul mit überschüssigem wässrigen Chlorkalk kochen. BÖTTGER. — Auch Bromwasser verwandelt das Oxydul in Oxyd und sich lösendes Bromkobalt. BALARD. — 2. Man fällt salpeters. Oxydul durch Chlorkalk, HESS; man fällt es durch Chlornatron, welches mit Aetzkali versetzt ist. Ohne den Zusatz von Kali würde salpeters. Kobaltoxyd gelöst bleiben, welches DINGLER für kobalts. Natron hielt, welches aber mit Kali ohne Sauerstoffentwicklung einen Niederschlag von Oxyd giebt. Um alles Chlor zu entziehen, ist der Niederschlag

noch mit starker Kalilauge auszukochen. WINKELBLECH. — 3. Man bietet ein mit Ammoniak übersättigtes Kobaltoxydulsalz der Luft dar, bis es in eine braune Flüssigkeit verwandelt ist, fällt diese durch Kali, kocht und wäscht aus. WINKELBLECH. FREMY kocht die Salze der ammoniakalischen Kobaltverbindungen (z. B. salpeters. Oxykobaltamin, salpeters. Fuscokobaltamin) mit Kalilauge. — Braunschwarze zusammengebackene Masse von glänzendem muschligem Bruch und dunkelbraunem Pulver. Verliert beim Erhitzen zuerst Wasser, dann Sauerstoff und Wasser und läßt Oxydoxydul, welches den Rest des Wassers erst bei anhaltendem Rothglühen verliert. WINKELBLECH. — Es löst sich in schwefliger Säure oder Untersalpetersäure unter Bildung von schwefels. oder salpeters. Oxydul. In Ammoniak löst es sich beim Zufügen eines Zinnstückes mit rother Farbe. PROUST. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren; auch nicht im trocknen Ammoniakgase bei 170°. VORSTER. In erwärmter Schwefel- oder Salpetersäure löst es sich als Oxydul unter Sauerstoffentwicklung, und in erwärmter Salzsäure unter Chlorentwicklung. PROUST. In kalter Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure löst es sich anfangs unzersetzt, aber im Lichte oder beim Erwärmen entwickelt es Sauerstoff oder Chlor, unter Bildung von Oxydulsalz. WINKELBLECH. — Trauben-, Wein- und Citronensäure lösen das Hydrat unter vollständiger Reduction zu Oxydul; erhitzte wässrige Oxalsäure bildet unter Kohlensäureentwicklung oxals. Oxydul. — Concentrirte Essigsäure löst das frischgefällte Hydrat langsam zu einer tiefblauen Flüssigkeit. REMELÉ. — Beim Erwärmen mit der gesättigten Lösung des oxals. Ammoniaks löst sich das noch feuchte Hydrat unter Freiwerden von Ammoniak mit grüner Farbe als oxals. Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH. Neutrales schwefligs. Ammoniak löst das frischgefällte Hydrat in der Wärme leicht unter Ammoniakentwicklung zu einer dunkelgefärbten, stark alkalischen Flüssigkeit, die $10H^3N,2Co^2O^3,6SO^2,9H^2O$ hält. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 128, 157; *J. B.* 1863, 267). Durch eine neutrale Lösung von salpetrigs. Kali wird das Hydrat nicht verändert; auf Zusatz eines Tropfens Säure beginnt sogleich die Bildung des gelben Doppelsalzes. GEUTHER. Selbst kleine Mengen entwickeln aus concentrirter Chlorkalklösung beim Erwärmen dauernd Sauerstoff (I, 2, 6). Schon von WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 255) für Chlornatron beobachtet.

			WINKELBLECH.		BRAUN.
			(2)	(3)	(1)
2 Co	118	53,64	53,83		53,55
3 O	48	21,82	21,62		
3 H^2O	54	24,54	24,26	24,61	24,88
$Co^2O^3,3H^2O$	220	100,00	99,71		

Das von BRAUN analysirte Hydrat war 14 Tage neben Schwefelsäure getrocknet. Das lufttrockne Hydrat ist $Co^2O^3,5H^2O$ (gef. 45,50 Proc. Co, 35,98 H^2O; Rechn. 46,09 und 35,16); das bei 100° getrocknete ist $Co^2O^3,2H^2O$ (vergl. β); das 4 Wochen neben Schwefelsäure getrocknete ist $2Co^2O^3,5H^2O$ (gef. 78,8 Proc. Co^2O^3, 22,02 H^2O; Rechn. 78,67 und 21,33). BRAUN. — Das nach (3) dargestellte ist nach FREMY Co^2O^3,H^2O (gef. 65,3 Proc. Co, Rechn. 64,1). — H. ROSE beschreibt das unter B, d, β erwähnte Hydrat $4Co^3O^4,3H^2O$ als $4Co^2O^3,H^2O$.

Kobaltoxydsalze. — Kalte Mineralsäuren lösen das Oxydhydrat anfangs unzersetzt und bilden dann Oxydulsalze. Siehe oben. Ein Oxydulsalz, dem etwas Oxydsalz beigemischt ist, erscheint dunkler gefärbt. Die dauerhafteste Verbindung liefert die Essigsäure, in welcher sich das noch feuchte Hydrat langsam, aber vollständig löst. Die intensiv braungelbe Lösung

wird durch Erhitzen oder Abdampfen zersetzt. BEETZ. Sie giebt mit Kali, kohlens. Kali und kohlens. Ammoniak braune Niederschläge, auch mit Ammoniak, welches aber nicht alles Kobalt fällt; mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium giebt sie einen schwarzen, mit phosphors. oder arsens. Alkali einen braunen, mit Ferrocyankalium einen dunkelrothen Niederschlag, der bei Ueberschuß des Fällungsmittels dasselbe durch Abgabe von Cyan in Ferridcyankalium verwandelt und in grünes Ferrocyankobalt übergeht. WINKELBLECH. Nach REMELÉ ist die durch wenig Ferrocyankalium in der mit Wasser schwach verdünnten essigs. Lösung erzeugte Färbung oder Trübung grünlich, durch mehr Ferrocyankalium entsteht ein schmutzigblauer, beim Kochen reiner blau werdender Niederschlag; durch sehr viel Ferrocyankalium wird der Niederschlag graugrün. Ferridcyankalium giebt (in verdünnteren Lösungen erst nach einiger Zeit) einen braunrothen, in der Siedhitze dunkelgrün werdenden Niederschlag. — Jodnatrium färbt die Lösung rothgelb. Oxals. Alkali färbt sie nach einiger Zeit grün durch Bildung von oxals. Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH. — Die frisch bereitete salzs. Lösung des Oxydhydrats giebt mit Ferrocyankalium einen schmutzigblauen, beim Kochen prachtvoll dunkelblau werdenden Niederschlag, gegen Ferridcyankalium verhält sie sich wie eine Kobaltoxydullösung. Die durch Ferrocyankalium erzeugten Niederschläge werden durch Ammoniak [jedoch nur bei Luftzutritt, BRAUN (*Ann. Pharm.* 125, 163)] in dunkelviolette Massen verwandelt. REMELÉ.

D. *Kobaltsäure?* Siehe Kobalt und Kalium.

Kobalt und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Kobalt.* — Durch sechsstündiges Glühen von 2 Th. Kobaltoxyd und 1 Th. Weinstein im verschlossenen, mit Kohle ausgefütterten Tiegel. Von wismuthähnlicher Farbe, außerordentlich hart und spröde, von 8,43 spec. Gew.; wird wie Stahl magnetisch. Hält 4 Proc. Kohlenstoff. THOMPSON (*Le Technologiste*, Avril 1863, 337; *Chem. Centr.* 1863, 956).

B. *Kohlensaures Kobaltoxydul.* — a. *Basisches.* — α. $4CoO,CO^2,4H^2O$. — Man zersetzt ein Kobaltoxydulsalz in einer Wasserstoffatmosphäre durch überschüssiges kohlens. Natron und kocht eine halbe Stunde. — Indigblau. Der Niederschlag wird durch Kochen mit Wasser an der Luft grün, hält dann Natron und entwickelt mit Salzsäure Chlor. BEETZ.

			BEETZ.
4 CoO	300	72,13	72,22
CO^2	44	10,57	10,13
4 H^2O	72	17,30	17,58
$4CoO,CO^2,4H^2O$	416	100,00	99,93

β. $3CoO,CO^2,3H^2O$. — Gef. 69,01 Proc. CoO, 12,58 CO^2, 2,80 SO^3, 15,61 H^2O (Rechn. 69,65, 13,62, 16,73). Der durch Vermischen kochender verdünnter Lösungen von gleichen Atomen schwefels. Kobaltoxydul (1 Th. Kobaltvitriol auf 100 Wasser) und kohlens. Natron gebildete violette Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. H. ROSE (*Pogg.* 84, 551; *J. B.* 1851, 306).

γ. $5CoO,2CO^2,4H^2O$. — Man fällt ein Kobaltoxydulsalz in der Siedhitze durch die berechnete Menge oder durch nicht sehr überschüssiges kohlens. Alkali. Pfirsichblüthrother Niederschlag, in wässrigem kohlens. Ammoniak, Kali oder Natron löslich. — Bei Anwendung von sehr überschüssigem kohlens. Natron oder Kali wird der Niederschlag blau (vergl. α); die Lösung in kohlens. Alkalien scheidet beim Kochen wieder das Salz γ ab. BEETZ.

			Winkelblech.	Setterberg. (1)	(2)	(3)
5 CoO	375	70,10	70,11	70,06	68,76	68,91
2 CO^2	88	16,45	16,12	16,45	18,76	19,06
4 H^2O	72	13,45	13,51	13,49	12,48	12,03
5CoO,2CO^2,4H^2O	535	100,00	99,74	100,00	100,00	100,00

	Beetz. (4)	(5)	(6)	(7)	H. Rose. (8)	(9)	(10)
CoO	70,03	69,65	70,57	70,07	69,49	70,93	70,95
CO^2	16,02	16,37	16,41	16,61	17,00	14,83	14,11
H^2O	13,43	13,52	13,02	13,38	13,51	14,24	14,94
	99,48	99,54	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00

Das von Winkelblech untersuchte Salz war mit gesättigtem kohlens. Kali erhalten; das von Setterberg (*Pogg.* 19, 55) unter (1) untersuchte mit halb-gesättigtem kohlens. Kali unter fortwährendem Kochen; (2) indem Chlorkobalt in die kochende Lösung des halb-gesättigten kohlens. Kalis nach und nach eingetragen wurde; (3) durch Fällung bei einer nicht bis zum Sieden steigenden Hitze. Beetz erhielt (4) aus kalten Lösungen von Chlorkobalt und gesättigtem kohlens. Natron, Auswaschen unter Wasserstoff und Trocknen im Vacuum, (5) durch Auflösen von (4) in wässriger Kohlensäure und Fällen durch Kochen; das unter (6) untersuchte Salz war durch kohlens. Ammoniak gefällt, im Ueberschuß gelöst und durch Kochen gefällt; (7) aus dem Filtrat von δ durch Kochen erhalten. Die von H. Rose untersuchten Salze waren aus gleichen Atomen Kobaltvitriol und kohlens. Natron in siedender concentrirter oder kalter verdünnter Lösung gefällt und bei 100° getrocknet. Sie hielten außerdem 0,43 bis 3,54 Proc. SO^3, welche in Abzug gebracht sind.

δ. 4CoO,2CO^2,5H^2O. — Durch Zersetzung eines Kobaltoxydulsalzes mit halb-gesättigtem kohlens. Natron. Schwierig rein zu erhalten. Geht bei längerer Berührung mit Wasser, besonders in der Wärme in Salz γ über. Beetz.

				Beetz.	
4 CoO	300	62,78	62,57	62,67	62,45
2 CO^2	88	18,40	18,77	18,60	18,80
5 H^2O	90	18,82	18,46	18,73	18,75
4CoO,2CO^2,5H^2O	478	100,00	99,80	100,00	100,00

ε. 3CoO,2CO^2,4H^2O. — Wird im Großen nach einem nicht bekannten Verfahren dargestellt. Lilafarben, wahrscheinlich scharf getrocknet. Verliert bei 100° 18,50 Proc., d. i. alles Wasser. Giebt bei 200° Kobaltoxydoxydulhydrat (III, 440). A. D. Braun (*Anal. Zeitschr.* 6, 76; *J. B.* 1867, 293).

			Braun (Mittel).
3 Co	177	45,99	46,08
3 O	48	12,45	
2 CO^2	88	22,86	21,67
4 H^2O	72	18,70	18,36
3CoO,2CO^2,4H^2O	385	100,00	

b. *Gesättigtes.* — α. *Wasserfreies.* — Bei 18-stündiger Einwirkung von Kobaltchlorür auf kohlens. Kalk bei 150°, oder auf eine mit Kohlensäure übersättigte Lösung von halb-gesättigtem kohlens. Natron bei 140° in einem verschlossenen Gefäße. Hellrothes Pulver, welches aus mikroskopischen Rhomboedern besteht und in der Kälte von starker Salz- oder Salpetersäure nicht angegriffen wird. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 129; *J. B.* 1850, 254).

			Sénarmont.	
CoO	75	63,03	62,7	63,3
CO^2	44	36,97	37,3	36,7
Co.O^2.CO	119	100,00	100,0	100,0

β. Gewässertes. — Natürlich als *Remingtonit.* BOOTH (*Sill. Am. J.* [2] 14, 48). — *αα.* $3(Co.O^2.CO),2H^2O$. — 1. Das gefällte kohlensaure Kobaltoxydul (Salz a, γ?) löst sich in halb-gesättigtem kohlens. Ammoniak, worauf die Flüssigkeit farblos wird unter Abscheidung eines in Blättchen krystallisirenden Doppelsalzes, welches sich allmählich in Salz b, β, αα verwandelt. Gefälltes kohlens. Kobaltoxydul wird bei längerem Stehen unter halb-gesättigtem kohlens. Natron hell rosenroth, dichter und zu gesättigtem Salz, bleibt aber amorph und hält hartnäckig Natron zurück. — 2. Die Krystalle des Salzes ββ verwandeln sich bei 20 bis 25° in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, in ein violettrothes dichtes Pulver. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 95; 35, 446; *J. B.* 1851, 310; 1852, 325). — *ββ.* $Co.O^2,CO,6H^2O$. — Vermischt man salpeters. Kobaltoxydul mit einer Lösung von halb-gesättigtem kohlens. Natron, die zuvor mit Kohlensäure gesättigt ist, im verschlossenen Gefäße, so entsteht anfangs ohne Entwicklung von Kohlensäure ein amorpher Niederschlag, welcher sich bei Winterkälte allmählich in mikroskopische, lange, an den Enden zugeschärfte Prismen verwandelt, welche um Kohlensäureblasen strahlig vereinigt sind. Das Salz verändert sich an der Luft nicht, bei etwas erhöhter Temperatur geht es in αα über. H. DEVILLE.

			DEVILLE.					DEVILLE.
	αα.		(1)	(2)		*ββ.*		Mittel.
3 CoO	225	57,2	57,6	59,9	CoO	75	33,0	33,15
3 CO^2	122	33,6	33,1	31,0	CO^2	44	19,4	19,50
2 H^2O	36	9,2	9,3	9,1	6 H^2O	108	47,6	47,35
$3Co.O^2.CO,2H^2O$	383	100,0	100,0	100,0	$Co.O^2.CO,6H^2O$	227	100,0	100,00

c. *Saures.* — Das Salz a, γ löst sich in Kohlensäure haltendem Wasser und scheidet sich beim Erhitzen der Lösung wieder ab. BEETZ.

Kobalt und Bor.

Borsaures Kobaltoxydul. — Kalte Lösungen von gleichen Atomen Borax und schwefels. Kobaltoxydul geben einen röthlichweißen, in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen sehr wenig Schwefelsäure, kein Natron hält und, bei 100° getrocknet, wesentlich $3CoO,2B^2O^3,4H^2O$ ist. H. ROSE (*Pogg.* 88, 299; *J. B.* 1852, 317).

Kobalt und Phosphor.

A. *Phosphorkobalt.* — a. *Mit sehr überschüssigem Kobalt.* — 1. Man wirft auf glühendes Kobalt Phosphorstücke. — 2. Man glüht 1 Th. Kobalt mit 1 Th. verglaster Phosphorsäure und 1/16 Kohlenpulver. PELLETIER. — 3. Man setzt ein Gemenge von 70 Th. metallischem oder oxydirtem Kobalt, 100 Beinasche, 50 Quarzpulver und 10 Kohle 1 Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER. — Nach (1) und (2) metallglänzend, blauweiß, spröde, von nadelförmigem Gefüge, leichter schmelzbar als Kobalt, 94 Proc. Kobalt und 6 Phosphor haltend, an der Luft matt werdend und beim Erhitzen zu einem dunkelblauen Glase verbrennend. PELLETIER. — Nach (3) glänzend weiß, sehr spröde, sehr schmelzbar, nicht magnetisch, in den Höhlungen oft Nadeln zeigend. BERTHIER.

b. Co^3P^2. — 1. Phosphorwasserstoffgas verwandelt erwärmtes Kobaltchlorür in einen grauen Körper, nicht in starker Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. — 2. Das gesättigte phosphors. Kobaltoxydul, wie man es durch Fällen des Chlorkobalts mit 2/3-gesättigt-phosphors. Natron erhält, wird beim Glühen in einem Strom Wasserstoff leicht zersetzt, indem nur

Wasser fortgeht, und läßt diese Verbindung als ein schwarzes Pulver, welches vor dem Löthrohr kein Phosphorflämmchen zeigt, und welches, schwach im Chlorgase erhitzt, unter starkem Feuer zu sich sublimirendem Chlorphosphor und zurückbleibendem Chlorkobalt verbrennt. H. Rose (*Pogg.* 24, 332). — 3. Durch Wasserstoff reducirtes Kobalt, im Phosphordampf kaum bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, vereinigt sich damit unter schwacher Feuererscheinung zu einer weißgrauen, krystallischen, stark metallglänzenden Masse von 5,62 spec. Gew. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 2, 304; *J. B.* 1849, 246).

			H. Rose. (2)	Schrötter. (3)
3 Co	177	74,06	73,47	71,59
2 P	62	25,94	26,53	28,41
Co^3P^2	239	100,00	100,00	100,00

Schrötter's Analyse giebt viel genauer die Formel Co^4P^3 (Rechn. 71,73 Proc. Co, 28,27 P). S. M. J.

B. *Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul.* — 1. Wässrige unterphosphorige Säure, in der Kälte mit frischgefälltem Kobaltoxydulhydrat gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert mit Leichtigkeit rothe verwitternde Oktaeder und Würfeloktaeder, mit dem Magnesiasalze isomorph. H. Rose (*Pogg.* 12, 87). — 2. Aus unterphosphorigs. Baryt und schwefels. Kobaltoxydul. Ad. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 197). — Verliert bei 100° 36,6 Proc. Wasser (6 At. = 36,36). Wurtz. Entwickelt, in einer Retorte geglüht, Wasser und ein sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündendes, aber nach dem Anzünden mit starker Phosphorflamme verbrennendes Gas; Phosphor wird nicht sublimirt. Der schwarze, wenig aufgeblähte Rückstand hält 44,36 Proc. CoO, ist also vielleicht $5CoO,3P^2O^5$, und nach der Formel: $5Co.O^2.(PH^2O^2)^2 = 5CoO,3P^2O^5 + 4PH^3 + 8H$ gebildet. — Beim Abdampfen des krystallisirten Salzes mit Salpetersäure bleiben 71,72 Proc. (Rechn. 73,07) geglühtes metaphosphors. Kobaltoxydul. H. Rose.

			H. Rose (1).	Wurtz (2).
CoO	75	25,25		25,16
P^2O	78	26,26		
8 H^2O	144	48,49	49,35	48,24
$Co.O^2.(PH^2O^2)^2,6H^2O$	297	100,00		

C. *Phosphorigsaures Kobaltoxydul.* — Wird aus phosphorigs. Ammoniak und Kobaltchlorür als schön rother Niederschlag, H. Rose, oder durch Eintragen von frisch gefälltem kohlens. Kobaltoxydul in die wässrige Lösung von Phosphorchlorür erhalten. In beiden Fällen liefert das Filtrat durch Erhitzen Salz C, im letzteren auch durch partielles Neutralisiren mit Soda noch mehr, so lange frei von kohlens. Kobaltoxydul und Basisch-Chlorkobalt, wie das Filtrat noch sauer reagirt. Rammelsberg. — Nach dem Trocknen blaßroth, H. Rose, nach dem Trocknen bei 250° schön blau. Rammelsberg. — Verliert bis zu 250° zwischen 19,8 und 21,85 Proc. Wasser = 2 At. (Rechn. 20,46 Proc.) [davon die Hälfte neben Vitriolöl (gef. 9,08, Rechn. 10,23 Proc.)] und wird zu $Co.O^2.PHO$, Rammelsberg, welches Salz nach Rose (*Pogg.* 9, 40) und Rammelsberg beim Glühen unter Abgabe von phosphorfreiem Wasserstoff und Feuererscheinung sich schwärzt. Der Rückstand ist ein Gemenge von Phosphorkobalt und pyrophosphors. Kobaltoxydul, also die Zersetzung: $7Co.O^2.PHO = 7H + CoP + 3Co^2.O^4.P^2O^3$. — Liefert beim Ab-

dampfen mit Salpetersäure 102,4 bis 103,3 Proc. des trocknen Salzes an Pyrophosphat (Rechn. = 105 Proc.). RAMMELSBERG (*Pogg.* 131, 372).

		Getrocknet.		RAMMELSBERG.
	Co	59	42,45	41,31 bis 44,47
	H	1	0,72	
	P	31	22,30	22,43 „ 23,70
3	O	48	34,53	
	$Co.O^2.PHO$	139	100,00	

D. *Orthophosphorsaures Kobaltoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron giebt mit Kobaltoxydulsalzen violette Flocken, welche 3 At. Oxydul auf 1 Säure halten, H. ROSE, sich in überschüssiger Phosphorsäure mit dunkelrother, in Ammoniak mit gelblicher, dann bräunlicher Farbe, und wenig in salzs. oder salpeters. Ammoniak lösen. Wird durch Erhitzen rothviolett bis violettblau. SALVETAT (*Compt. rend.* 48, 295; *J. B.* 1859, 762). — *α.* $Co^3.O^6.(PO)^2,2H^2O$. — Man erhitzt 1. das Salz b mit Wasser auf 250° oder 2. das Salz $CoH.O^3.PO$ mit salpeters. Kobaltoxydul in verschlossenen Röhren, DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 438; *J. B.* 1860, 72), oder 3. das Salz $Co(NH^4).O^3.PO,6H^2O$ mit kochendem Wasser. CHANCEL (*Précis d'analyse chim.*, Paris 1862, 1, 263). Nach (3) hält das Salz immer etwas Ammoniak. DEBRAY (*J. Pharm.* [3] 46, 121; *J. B.* 1864, 130). — *β.* $Co^3.O^6.(PO)^2,8H^2O$. — Wird durch Fällen des sauren Salzes c mit Weingeist erhalten. Rosenroth. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, 795; *J. B.* 1852, 319). Vergl. auch c. Dieselbe Zusammensetzung hat nach REITLER (*Pharm. Viertelj.* 7, 246; *J. B.* 1858 202) käufliches Salz.

	α.		DEBRAY.
3 CoO	225	55,83	54,8
P^2O^5	142	35,24	
2 H^2O	36	8,93	8,8
$Co^3.O^6.(PO)^2,2H^2O$	403	100,00	

	β.		REITLER.
3 CoO	225	44,03	41,35
P^2O^5	142	27,79	27,72
8 H^2O	144	28,18	28,75
$Co^3.O^6.(PO)^2,8H^2O$	511	100,00	97,82

Außerdem 0,91 Fe^2O^3 und Al^2O^3, 0,63 NiO, 0,64 SO^3. REITLER.

b. *$^2/_3$-gesättigtes.* — *α.* $2(CoH.O^3.PO),3H^2O$. — 1. Man digerirt kohlens. Kobaltoxydul mit Phosphorsäure und kocht die saure Lösung. — 2. Durch Kochen einer Lösung von saurem phosphors. Kalk mit der eines Kobaltsalzes. DEBRAY. — *β.* $2(CoH.O^3.PO),5H^2O$. — Man fällt gelöstes Kobaltchlorür durch etwas überschüssiges $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron, löst die Hälfte des Niederschlags in möglichst wenig Salzsäure und digerirt die andere Hälfte mit der erhaltenen Lösung. Nach längerem Stehen verwandelt sich der flockige lilaröthliche Niederschlag in schön hell violettrothe, kugelig gruppirte, sehr zarte Krystallblätter. BÖDEKER (*Ann. Pharm.* 94, 357; *J. B.* 1855, 408).

	α.		DEBRAY.
2 CoO	150	41,21	40,9
P^2O^5	142	39,01	
4 H^2O	72	19,78	20,0
$2(CoH.O^3.PO),3H^2O$	364	100,00	

	β. Neben Schwefelsäure.		TINNE (bei BÖDEKER).
2 CoO	150	37,5	
P^2O^5	142	35,5	35,00
6 H^2O	108	27,0	28,75
$2(CoH.O^3.PO),5H^2O$	400	100,0	

c. *Drittel-gesättigtes.* — Wird pyrophosphorsaures Kobaltoxydul mit Wasser im verschlossenen Rohr 5 bis 6 Stunden auf 280° erhitzt, so zersetzt es sich in $CoH^4.O^6.(PO)^2$, welches gelöst bleibt, und in gesättigtes orhophosphors. Salz, welches in rosenrothen, beim Erhitzen violett werdenden Oktaedern niederfällt. — Das saure Salz ist gummiartig und wird durch Fällung mit Weingeist zersetzt. Vergl. a, *β.* REYNOSO.

E. *Pyrophosphorsaures Kobaltoxydul.* — Der Niederschlag, welchen Kobaltsalze mit pyrophosphors. Natron geben, löst sich in einem Ueberschuß desselben wieder auf. STROMEYER.

F. *Pyrometaphosphorsaures Kobaltoxydul.* — a. $3CoO,2P^2O^5$. — Bleibt beim Glühen des phosphors. Luteokobaltoxyds b (III, 463) als violettes Pulver, 43,58 Proc. CoO haltend (Rechn. 44,2). — b. $6CoO,5P^2O^5$. — Beim Glühen des phosphors. Luteokobaltoxyds c (III, 463, unten). Smalteblau, wird durch concentrirte Schwefelsäure rosenfarben, durch Natron roth; nach dem Abgießen des Natrons wird der Rückstand größtentheils von verdünnter Salzsäure gelöst; das Ungelöste ist schön rosa und vielleicht mit G, a einerlei. BRAUN.

G. *Metaphosphorsaures Kobaltoxydul.* — a. *Monometaphosphorsaures.* — Man setzt schwefels. Kobaltoxydul zu überschüssiger Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Platintiegel auf 316°. Scheidet sich als schön rosenfarbenes Pulver aus, das in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich ist. MADDRELL (*Ann. Pharm.* 58, 61).

			MADDRELL.
CoO	75	34,56	34,79
P^2O^5	152	65,44	65,21
$Co.O^2.P^2O^4$	217	100,00	100,00

b. *Dimetaphosphorsaures.* $2CoO,2P^2O^5$. — Durch Glühen des krystallisirten phosphors. Roseokobaltoxydes (III, 464) erhält man lavendelblaue Pseudomorphosen; das gepulverte Phosphat giebt ein smalteblaues Salz. Beide haben dieselbe Zusammensetzung. Giebt mit concentrirtem Ammoniak eine braune Lösung, unter Hinterlassung eines braunen Pulvers; mit Kali in der Kälte ein rosenrothes Pulver, in der Hitze anfangs eine blaue Lösung, dann allmählich schwarzbraunes Oxydhydrat; concentrirte Schwefelsäure löst das Salz in der Kälte nicht; beim Erwärmen etwas, der Rückstand ist schön carmoisinroth und nach dem Abgießen der Schwefelsäure mit rosenrother Farbe in Wasser löslich. BRAUN.

c. *Hexametaphosphorsaures.* — Hexametaphosphors. Natron fällt Kobaltchlorür, nicht aber schwefels. Kobaltoxydul. Der rothe Niederschlag verwandelt sich beim Schütteln in schwere Oeltropfen, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. H. ROSE (*Traité de chim. analytique*, Paris 1859, 1, 535).

Kobalt und Schwefel.

A. *Dreiviertel-Schwefelkobalt.* Co^4S^3. — 1. Man wirft Schwefel auf das in einer Retorte glühende Metall, wobei Feuerentwicklung und Schmelzung erfolgt. PROUST. HJORTDAHL (*Compt. rend.* 65, 75; *J. B.* 1867, 290). Nach PROUST ist das so dargestellte CoS. — 2. Trocknes schwefels. Kobaltoxydul, im Kohlentiegel weißgeglüht, läßt die Hälfte seines Gewichtes (Rechn. 52,9) an Schwefelkobalt, BERTHIER, wahrscheinlich Co^4S^3. HJORTDAHL. — 3. Man leitet über rothglühendes schwarzes (käufliches) Kobaltoxyd Schwefelwasserstoffgas. HJORTDAHL. — Nach (1) metallglänzend grau (graugelb, BERZELIUS), blättrig, in Säuren unter Schwefelwasserstoff- [und Wasserstoff-?] Entwicklung leicht löslich, PROUST; nach (2) grau, von körnigem Bruche, magnetisch, BERTHIER; nach (3) messingfarbene, geschmolzene, stark magnetische Kugeln. HJORTDAHL.

			Proust. (1)	Hjortdahl. (3)
4 Co	236	71,09	71,5	71,4
3 S	96	28,91	28,5	28,6
Co^4S^3	332	100,00	100,0	100,0

B. *Einfach-Schwefelkobalt.* — a. *Wasserfreies.* CoS. — Natürlich als *Syepoorit.* — 1. Man glüht das gewässerte Schwefelkobalt bei Luftabschluß. Proust. Beim Glühen von Schwefelkobalt mit Schwefel in Wasserstoff erhält man je nach der Temperatur CoS^2, Co^2S^3, CoS und bei Weißgluth selbst Co^2S. H. Rose (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 644). — 2. Man erhitzt Kobaltoxydul mit Schwefel. Proust. — 3. Man schmilzt wasserfreies schwefels. Kobaltoxydul mit Schwefelbarium und überschüssigem Chlornatrium und findet nach dem Erkalten stahlgraue (mit einem Stich ins Bronzegelbe), ausgezeichnet metallglänzende kleine Prismen, schwierig von anhängendem schwefels. Baryt und Schwefelbarium zu befreien. Dem Millerit ähnlich. Leicht löslich in Säuren, selbst, obwohl langsam, in Essigsäure. Nicht magnetisch. Hjortdahl. — Kobalt giebt beim Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 200° nur amorphes Schwefelkobalt. Geitner (*Ann. Pharm.* 129, 250; *J. B.* 1864, 142).

			Hjortdahl. (3)		Middleton. Syepoorit.
Co	59	65,22	62,6	64,5	64,64
S	32	34,78	37,4	35,5	35,36
CoS	91	100,00	100,0	100,0	100,00

Middleton (*Phil. Mag.* [3] 18, 352).

b. *Gewässertes.* — Man fällt essigs. Kobaltoxydul durch Schwefelwasserstoff, oder ein Kobaltoxydulsalz durch Schwefelalkalimetall, oder bringt das Oxydulhydrat oder kohlens. Salz mit Schwefelwasserstoff zusammen. Proust. — Schwarzes Pulver. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von viel Wasser und von schwefliger Säure [?] in trocknes Schwefelkobalt. Proust. Oxydirt sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, langsam zu schwefels. Kobaltoxydul. Löst sich in concentrirteren Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung, sehr wenig in kalten verdünnten, fast gar nicht in verdünnter Essigsäure. Wackenroder. Löst sich noch feucht in wässriger schwefliger Säure. Berthier. Fällt aus schwefels. Kadmiumoxyd, essigs. Bleioxyd, Eisenchlorid, salpeters. Nickeloxydul, schwefels. Kupferoxyd und salpeters. Silberoxyd Schwefelmetall. Anthon.

C. *Vierdrittel-Schwefelkobalt.* Co^3S^4. — Natürlich als *Linnäit.* — Durch Zersetzung von Chlorkobaltlösung mit Mehrfach-Schwefelkalium bei 160°. Schwarzgraues, an der Luft unveränderliches Pulver. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 141; *J. B.* 1850, 266). — Der Linnäit krystallisirt tesseral; O und ∞O∞; auch Zwillingskrystalle nach einer Fläche von O. Spaltbar parallel ∞O∞, unvollkommen. Auch derb und eingesprengt. Röthlich silberweiß, oft gelb angelaufen, metallglänzend. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,8 bis 5. Analysen: Hisinger (*Afhandlingar* 3, 319), Wernekink (*Schw.* 39, 306). Ueber den stark nickelhaltigen Kobaltnickelkies (Dana's *Siegenit*) s. Nickel und Kobalt.

			Sénarmont.		Wernekink. Müsen.
3 Co	177	58,03			53,35
4 S	128	41,97	42,7		42,25
				Fe	2,30
				Cu	0,97
Co^3S^4	305	100,00			98,87

D. *Anderthalb-Schwefelkobalt* oder *Kobaltsulfid.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Man glüht stark Kobaltoxydul oder -Oxyd mit Schwefel und Kali und

wäscht mit Wasser aus. Berzelius, Fellenberg. — 2. Man erhitzt Kobaltoxyd in Schwefelwasserstoff nicht ganz bis zum Glühen. Berzelius. — 3. Man leitet über glühendes Kobaltoxydul - Schwefelkobalt Schwefelwasserstoff. 100 Th. liefern 117 Th. (Rechn. 128,9). Arfvedson. — Nach (1) graphitähnlich, krystallisch, Berzelius, Fellenberg (*Pogg.* 50, 73); nach (2) dunkelgrau. Berzelius. — Das Schwefelkobalt [Einfach- oder Anderthalb-?] zersetzt in der Glühhitze den Wasserdampf noch weniger, als das Schwefelnickel. Regnault. — Das nach (1) dargestellte im Chlorgase erhitzt, zersetzt sich in Chlorschwefel und in 122,9 Proc. zurückbleibendes Chlorkobalt (Rechn. 121,5). Fellenberg. In der Kälte wirkt das Chlor nicht ein, in der Hitze sehr langsam. H. Rose (*Pogg.* 42, 540).

			Fellenberg. (1)
2 Co	118	55,14	55,45
3 S	96	44,86	44,55
Co^2S^3	214	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Aus der Luft ausgesetzten ammoniakalischen Kobaltlösungen, E. Dingler, oder aus Roseo- und Purpureokobaltsalzen mittelst gelben Schwefelammoniums. Nicht in Cyankalium löslich (Unterschied vom Schwefelnickel). Fleck (*J. pr. Chem.* 97, 303; *J. B.* 1866, 804). — Nach E. Dingler (*Kastn. Arch.* 18, 249; *Berz. J. B.* 10, 139), welcher es für CoS^2 ansah, ist es löslicher in kochender Salzsäure als E.

E. *Zweifach-Schwefelkobalt.* — 1. Man erhitzt geglühtes Kobaltoxydul mit der dreifachen Schwefelmenge in einer Glasretorte langsam nicht ganz bis zum Glühen. Ist die Masse nicht ganz schwarz, so erhitzt man nochmals mit Schwefel. — 2. Man leitet weit unter der Glühhitze Schwefelwasserstoff über Kobaltoxyd und kocht die schwarzgraue Masse mit Salzsäure aus. — Schwarzes glanzloses Pulver. — Entwickelt in der Glühhitze Schwefel, graues Schwefelkobalt lassend. Wird von Alkalien und Säuren nicht angegriffen, Salpetersäure und Salpetersalzsäure ausgenommen. Das nach (2) erzeugte, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, verwandelt sich theilweise in Schwefelsäure und schwefels. Kobaltoxydul. Setterberg (*Pogg.* 7, 40).

			Setterberg.
Co	59	47,97	47,85
2 S	64	52,03	52,15
CoS^2	123	100,00	100,00

F. *Kobaltoxydul-Schwefelkobalt.* CoO,CoS. — Leitet man über glühendes schwefels. Kobaltoxydul Wasserstoff, so erfolgt unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser schnelle Zersetzung, bei welcher 53,62 Proc. (Rechn. 53,55) dunkelgraues, zusammengebackenes Pulver bleiben. — Verbrennt beim Glühen zu schwefliger Säure und Kobaltoxyd; kalte Salzsäure zieht Oxydul aus, heiße entwickelt auch Schwefelwasserstoff. Arfvedson (*Pogg.* 1, 64).

G. *Unterschwefligsaures Kobaltoxydul.* — Man fällt schwefels. Kobaltoxydul durch unterschwefligs. Strontian und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Es bläut sich zuletzt, trübt sich durch Schwefelabsatz, und liefert eine dunkelrothe Krystallmasse, welche sich dem entsprechenden Nickelsalze ähnlich verhält. Rammelsberg.

Krystallisirt.			Rammelsberg.
CoO	75	26,88	26,86
S^2O^2	96	34,41	34,50
6 H^2O	108	38,71	38,64
$Co.O^2.S^2O,6H^2O$	279	100,00	100,00

H. *Schwefligsaures Kobaltoxydul.* — a. *Basisches.* — Beim Kochen (schon in der Kälte bei neutralen Lösungen, RAMMELSBERG) eines Kobaltoxydulsalzes mit schwefligs. Kali fällt ein Theil des Kobalts als basisch-schwefligs. Salz nieder, welches beim Auswaschen noch basischer wird. BERTHIER. — b. *Neutrales.* — Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich sehr leicht in wässriger schwefliger Säure; die Lösung giebt mit Weingeist einen schön rothen flockigen Niederschlag, der wahrscheinlich aus schwefligs. Kobaltoxydul mit 1 Atom Wasser besteht. — Leitet man schweflige Säure durch Wasser, worin Kobaltoxydulhydrat suspendirt ist, kocht und läßt verschlossen stehen, so erhält man körnige Krystalle, welche 5 At. Wasser enthalten. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 30, 282). — Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 391) entwickelt sich beim Abdampfen dieser Lösung viel schweflige Säure. Beim Eindampfen im Wasserstoffstrome giebt sie sehr kleine schön pfirsichblüthrothe Krystalle, in Wasser fast unlöslich, die 3 At. Wasser halten.

			MUSPRATT.				RAMMELSBERG.
CoO	75	32,71	30,98	CoO	75	38,86	37,63
SO^2	64	28,03	27,91	SO^2	64	33,16	32,58
5 H^2O	90	39,26	41,11	3 H^2O	54	27,98	
$Co.O^2.SO,5H^2O$	229	100,00	100,00	$Co.O^2.SO,3H^2O$	193	100,00	

I. *Unterschwefelsaures Kobaltoxydul.* — Man fällt schwefels. Kobaltoxydul durch die angemessene Menge von unterschwefels. Baryt und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab. Undeutlich krystallisirte, rosenrothe Masse, welche beim Glühen 47,74 Proc. (Rechn. 47,41) schwefels. Kobaltoxydul läßt. Sehr leicht in Wasser löslich, nicht zerfließend. HEEREN.

			HEEREN.
CoO	75	22,93	23,08
S^2O^5	144	44,04	44,38
6 H^2O	108	33,03	32,54
$Co.O^2.S^2O^4,6H^2O$	327	100,00	100,00

K. *Schwefelsaures Kobaltoxydul.* — a. *Basisches.* — Man fällt b durch ungenügendes Alkali. — Fleischrother, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

b. *Neutrales.* — *α.* $Co.O^2.SO^2,4H^2O$. — Man gießt eine concentrirte Kobaltvitriollösung allmählich in Schwefelsäure. — Pfirsichblüthrothes Pulver, auf einer porösen Thonplatte zu trocknen. FRÖHDE (*Arch. Pharm.* [2] 127, 92; *J. B.* 1866, 244).

			FRÖHDE.
$Co.O^2.SO^2$	155	68,28	67,57
4 H^2O	72	31,72	32,43
$Co.O^2.SO^2,4H^2O$	227	100,00	100,00

β. $Co.O^2.SO^2,6H^2O$. — Krystallisirt aus der Lösung von *γ* bei 40 bis 50° monoklinisch, mit dem entsprechenden Magnesia- und Zinksalz isomorph, gewöhnlich in einer aus erstarrter Mutterlauge gebildeten Masse von *γ* theilweise eingebettet. Krystalle von tafelförmigem Habitus, durch Vorwalten von 0P. Außerdem —P, ∞P, P, ²/₃P, ¹/₂P; ferner das Orthopinakoid ∞P∞, die Hemiorthodomen 2P∞, P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *71°52′; ∞P∞ : ∞P = 125°56′; 0P : —P = 119°57′; 0P : ∞P = *95°6′; 0P : P = 57°20′; 0P : ¹/₂P = *48°30′; 0P : ∞P∞ = 98°43′; 0P : 2P∞ = 75°10′; 0P : P∞ = 55°42′; —P : —P (klinodiagonale Polkante) = 90°27′; ²/₃P : ²/₃P (klinodiagonale Polkante) = 93°38′; ¹/₂P : ¹/₂P = 104°59′; ∞P : P∞ = 115°24′; P∞ : ¹/₂P = = 137°12′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 18′ ab. MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist.*, Genève 1855, 50).

γ. $Co.O^2.SO^2,7H^2O$. — *Kobaltvitriol.* Findet sich natürlich als *Bieberit.* — Durch Auflösung des Metalls. Oxyduls oder kohlens. Oxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Krystallisirt schwierig in luftbeständigen carmoisinrothen, monoklinischen Krystallen, von der Form des Eisenvitriols. BROOKE. MITSCHERLICH. MARIGNAC beobachtete folgende Flächen: ∞P, $\infty P\grave{\infty}$; $0P$, $^1/_3P\grave{\infty}$, $P\grave{\infty}$; $-P\infty$, $-^1/_3P\infty$, $P\infty$; $-P$; $-2P\grave{2}$; $2P\grave{2}$. — $\infty P\grave{\infty} : \infty P = 138^\circ 49'$; $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) $= {}^*82^\circ 22'$; $0P : -P = 124^\circ 22'$; $0P : \infty P = 99^\circ 36'$; $0P : -^1/_3P = 159^\circ 21'$; $0P : -P\infty = 136^\circ 38'$; $0P : P\infty = 61^\circ 51'$; $0P : {}^1/_3P\grave{\infty} = 153^\circ 42'$; $0P : P\grave{\infty} = {}^*124^\circ 0'$; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty}$ (oben) $= 68^\circ 0'$; $0P : -2P\grave{2} = 112^\circ 25'$; $0P : 2P\grave{2} = 78^\circ 13'$; $\infty P\grave{\infty} : -2P\grave{2} = 148^\circ 21'$; $\infty P\grave{\infty} : -P = 129^\circ 3'$; $\infty P\grave{\infty} : -P\infty = 90^\circ 0'$; $-P : -P$ (klinodiagonale Polkante) $= 101^\circ 54'$; $-2P\grave{2} : -2P\grave{2}$ (klinodiagonale Polkante) $= 63^\circ 18'$; $2P\grave{2} : 2P\grave{2}$ (klinodiagonale Polkante) $= 51^\circ 17'$; $-P\infty : \infty P = 123^\circ 58'$; $\infty P : 2P\grave{2} = 152^\circ 33'$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 15′ ab. MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist.*, Genève 1855, 49). Aeltere Beobachtungen von BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 120), der an seinen Krystallen nur die Flächen ∞P, $0P$, $P\infty$, $-P\infty$, $P\grave{\infty}$, $^1/_3P\grave{\infty}$ vorfand, stimmen mit den oben angegebenen gut überein. — Specifisches Gew. 1,924. SCHIFF. Die Krystalle schmecken schwach stechend, wenig bitter und metallisch, werden in der Hitze, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser undurchsichtig und rosenroth, ohne selbst in der Glühhitze die Säure zu verlieren. PROUST. Sie lösen sich in 24 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. PERSOZ. — 100 Th. Wasser lösen bei

3°	10°	20°	24°	29°	35°	44°	50°	60°	70°
26,2	30,5	36,4	38,9	40	46,3	50,4	55,2	60,4	65,7

Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 309). — Nach v. HAUER (*J. pr. Chem.* 103, 114; *J. B.* 1868, 36) lösen 100 Th. Wasser bei 11 bis 14° 23,88 Th. wasserfreies Salz. — Eisessig fällt das Salz aus der wässrigen Lösung vollständig, so daß kein Kobalt in der Flüssigkeit bleibt. PERSOZ. — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden bei jedesmaligem Erhitzen roth. PROUST. — Ueber die nicht vollständig complementäre Färbung des Kobalt- und Nickelvitriols s. AL. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 96, 344; *J. B.* 1865, 267).

	Trocken.		ROTHHOFF.
CoO	75	48,39	47,89
SO^3	80	51,61	52,11
$Co.O^2.SO^2$	155	100,00	100,00

	Krystallisirt.		BUCHOLZ.	MITSCHERLICH.	PROUST.
CoO	75	26,69	30	57,3	58
SO^3	80	28,47	26		
7 H^2O	126	44,84	44	42,7	42
$Co.O^2.SO^2,7H^2O$	281	100,00	100	100,0	100

Analysen des natürlichen s. in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 647.

L. *Schwefelsaures Kobaltoxydoxydul.* — Die conc. Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul giebt mit conc. Ammoniakflüssigkeit einen grünen, sich nach und nach wieder lösenden Niederschlag. Wasser fällt aus der Flüssigkeit einen ähnlichen Niederschlag. Der erstere hält $Co^2O^3,6CoO,SO^3,15H^2O$ (gef. 63,42 Co^8O^9, 8,27 SO^3, 28,31 H^2O; Rechn. 63,77, 8,28, 27,95). Er verändert sich nicht beim Kochen mit conc. Kobaltvitriollösung, auch nicht in kaustischem Ammoniak. GENTELE (*J. pr. Chem.* 69, 130).

M. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkobalt.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Kobaltsalzen ein bei durchfallendem Lichte tief olivengrünes, bei auffallendem schwarzes Gemisch, welches nach 24 Stunden schwarze Flocken absetzt, wobei die Flüssigkeit dunkelbraun bleibt. BERZELIUS.

Kobalt und Selen.

A. *Selenkobalt.* — Das erhitzte Kobalt vereinigt sich mit dem Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen metallglänzenden Masse von blät-

trigem Gefüge, in (starker, LITTLE) Rothglühhitze schmelzbar. BERZELIUS. Bei der Einwirkung von Selen auf Kobalt in einer Wasserstoffatmosphäre bildet sich zugleich Selenwasserstoff, welcher theils vom Kobalt zersetzt wird, theils entweicht. Das Selenkobalt giebt unter Borax geschmolzen eine gelbe krystallische, metallähnliche Masse von 7,647 spec. Gew. LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 94).

			LITTLE.
Co	59	42,75	42,31
Se	79	57,25	
CoSe	138	100,00	

B. *Selenigsaures Kobaltoxydul.* — a. *Gesättigtes.* — Rosenrothes, nicht in Wasser lösliches Pulver. — b. *Halb-gesättigtes.* — Bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als durchsichtiger, purpurrother Firniß. BERZELIUS.

C. *Selensaures Kobaltoxydul.* — a. $Co.O^2.SeO^2,5H^2O$. — Krystallisirt bei 30 bis 40° triklinisch, isomorph mit schwefels. Manganoxydul. MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 330). — Bei 50 bis 60° bilden sich kleine, undeutliche triklinische Combinationen. Sie bestehen aus den Flächen ∞P$\breve{\infty}$, ∞P′, ∞P$\breve{\infty}$, ∞′P, in der Zone der Hauptaxe; ∞P$\breve{\infty}$, ,P′$\breve{\infty}$, 0P in der Zone der Brachydiagonale; ∞P$\bar{\infty}$, 0P, ,P$\bar{\infty}$, in der Zone der Makrodiagonale. Krystalle nach der Hauptaxe verlängert ∞P$\breve{\infty}$ und ∞P′ vorherrschend; die Flächen des Hemibrachydomas und Hemimakrodomas immer untergeordnet. Die Flächen in der Zone der Hauptaxe gestreift, aber alle glänzend. Die Winkel differiren nur um wenige Minuten von denen des isomorphen Mangansalzes und sind nach TOPSÖE nicht mit der zu einer Berechnung nöthigen Genauigkeit meßbar. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 22). — Luftbeständig, leicht in Wasser löslich, verwittert oberflächlich bei 50° bis 60°, daher bei niedrigerer Temperatur zu trocknen. Spec. Gew. 2,512. TOPSÖE.

b. $Co.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Krystallisirt über 15° monoklinisch, isomorph mit dem bei etwa 30° anschießenden schwefels. Salz, MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 327), welches, wie MARIGNAC dann zeigte, 6 At. H^2O hält (III, 451). — Auch das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende Salz hat dieselbe Form. Krystalle von fast tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P; in die Zone seiner Randkanten fallen —P, ∞P, 2P, ²/₃P, ¹/₂P; schwach entwickelt sind in der Zone der Orthodiagonale die Flächen ∞P∞, 2P∞, P∞, von denen die erste bisweilen ausbleibt. —P stets sehr schwach entwickelt. Die Flächen nicht stark spiegelnd, oft uneben und zerfressen. Ziemlich gut spaltbar nach P∞. — ∞P : ∞P (Enden der Klinodiagonale) = 107°13′; ∞P∞ : 0P = 81°46′; ∞P∞ : P∞ = 137°34′; ∞P∞ : 2P∞ = 156°48′; 0P : P∞ *124°12′; 0P : 2P∞ = 104°59′; ∞P : —P = 155°9′; ∞P : 0P = 94°53′; ∞P : 2P = 166°10′; ∞P : ²/₃P = 142°22′; ∞P : ¹/₂P = 133°34′; —P : 0P = 119°44′; 0P : ¹/₂P = *122°45′; 0P : 2P = 98°57′; ∞P∞ : —P = 125°17′; ¹/₂P : P∞ = *137°31′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 17′ ab. — Wie das schwefels. Salz gefärbt, durchsichtig und leicht löslich in Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Spec. Gew. 2,175. TOPSÖE.

c. $Co.O^2.SeO^2,7H^2O$. — Die unter 10° erzeugten Krystalle sind mit Eisenvitriol isomorph. MITSCHERLICH (*a. a. O.*). — Bildet sich erst bei 4 bis 6° in großen, weichen, wenig spiegelnden monoklinischen Formen, meist von säulenförmigem Habitus. Es wurden beobachtet ∞P, ∞P$\bar{\infty}$; 0P, P$\bar{\infty}$; P∞. Das Klinopinakoid stets sehr untergeordnet; die basische Fläche bisweilen so tief eingedrungen, daß der Habitus fast tafelförmig wird. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinod.) = *82°21′; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = *146°11′; P$\bar{\infty}$: 0P = 123°49′; ∞P : P$\bar{\infty}$ = 136°2′; P$\bar{\infty}$: P∞ = 105°1′; ∞P : 0P = 99°46′,5; 0P : P = 117°44′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. TOPSÖE (*a. a. O.* 32). — Verliert an der Luft sehr schnell seinen Glanz,

indem die Krystalle sich in b verwandeln. Aeußerst leicht in Wasser löslich. Spec. Gew. 2,135. TOPSÖE.

Kobalt und Jod.

A. *Jodkobalt.* CoJ^2. — Gepulvertes Kobalt vereinigt sich mit Jod beim Erhitzen in einer Glasröhre zu einer graugrünen schmelzbaren Masse, welche mit wenig Wasser eine grüne (braune, RAMMELSBERG), mit mehr eine rothe Lösung giebt. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 354). — Durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man eine dunkelgrüne zerfließliche Masse. ERDMANN. RAMMELSBERG. — Durch Wasserstoff reducirtes Kobalt erhitzt sich mit Jod und Wasser bis zum Kochen und giebt eine rothe Lösung. — Das Jodkobalt ist in Weingeist löslich. ERDMANN.

B. *Kobaltoxydul - Jodkobalt?* — Ammoniak giebt mit verdünntem Jodkobalt, unter brauner Färbung der Flüssigkeit, einen blauen Niederschlag, welcher sich beim Waschen und Trocknen durch Oxydation grün färbt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 155).

C. *Jodsaures Kobaltoxydul.* — Die Lösung des frischgefällten kohlens. Kobaltoxyduls in wässriger Jodsäure liefert beim Erkalten, so wie beim Abdampfen der Mutterlauge violettrothe Krystallrinden, welche bei 200° 5,5 Proc. Wasser verlieren, dann beim Glühen in einer Retorte in Joddampf, Sauerstoff und in schwarzes Kobaltoxydoxydul, Co^3O^4, welches noch die Krystallform des Salzes besitzt, zerfallen. Sie lösen sich in 148 Th. Wasser von 15°, in 90 kochendem. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 561).

Wasserfrei.			RAMMELSBERG.	Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
CoO	75	18,34	18,35	CoO	75	17,57	
J^2O^5	334	81,66	81,65	J^2O^5	334	78,22	
				H^2O	18	4,21	5,5
$Co.O^2.(JO^2)^2$	409	100,00	100,00	$Co.O^2.(JO^2)^2,H^2O$	427	100,00	

D. *Ueberjodsaures Kobaltoxydul.* — a. $7CoO,2J^2O^7,18H^2O$. — Behandelt man trocknes überjodsaures Natron [wohl $Na.O,JO^3,4H^2O$] mit überschüssigem schwefelsaurem Kobaltoxydul, oder verdampft die Lösung, so bleibt nach dem Auslaugen das überjods. Kobaltoxydul als dunkel gelblichgrünes Pulver. Wird von Salzsäure unter Chlorentwicklung angegriffen und beim Erwärmen mit grüner Farbe gelöst. Löst sich allmählich, doch ziemlich schwer in Salpetersäure, welche dem Salz einen Theil der Basis entzieht, leicht in schwefliger Säure. Beim Erhitzen wird das neben Schwefelsäure getrocknete Salz dunkler, entwickelt Wasser und Sauerstoff, aber selbst bei 320° noch kein Jod. Beim Glühen läßt es reines Co^3O^4. LAUTSCH (*J. pr. Chem.* 100, 89; *J. B.* 1867, 165). RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 1, 70) konnte kein überjods. Kobaltoxydul erhalten, sondern erhielt jods. Salz und Oxyd. — b. Wendet man statt des überjods. Natrons das Salz $5BaO,2J^2O^7,5H^2O$ an, so scheint ein anderes, jedoch sehr ähnliches Salz zu entstehen. LAUTSCH.

a. Neben Schwefelsäure.			LAUTSCH.
7 CoO	525	33,21	33,66
4 J	508	32,13	32,45
14 O	224	14,17	
18 H^2O	324	20,49	20,03
$7CoO,2J^2O^7,18H^2O$	1581	100,00	

Kobalt und Brom.

A. *Bromkobalt.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Das Kobalt nimmt bei schwacher Glühhitze Bromdampf auf, eine grüne Verbindung bildend, welche in starker Rothglühhitze unter einiger Zersetzung schmilzt. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391). — 2. Die wasserhaltenden Krystalle b lassen beim Erhitzen einen blaugrünen Rückstand. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 244). — Kobalt wird durch Brom und Aether nur wenig angegriffen. Nicklès (*Compt. rend.* 52, 869; *J. B.* 1861, 200).

			Berthemot.
Co	59	26,94	27,43
2 Br	160	73,06	72,57
$CoBr^2$	219	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Bromkobalt zerfließt an der Luft schnell zu einer rothen Flüssigkeit; dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Erhitzen von Kobalt mit Brom und Wasser. Beim Abdampfen wird sie violettroth und läßt die grüne trockne Verbindung. Berthemot. Beim Verdunsten der Lösung über Vitriolöl erhält man rothe Krystalle, die neben Vitriolöl bald verwittern, aber an der Luft zerfließen. Rammelsberg.

B. *Bromsaures Kobaltoxydul.* — Durch Fällen des schwefels. Kobaltoxyduls mit broms. Baryt und Verdunsten des Filtrats über Vitriolöl erhält man durchsichtige hyazinthrothe regelmäßige Oktaeder. Also isomorph mit broms. Magnesia, Zinkoxyd und Nickeloxydul. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in Brom, Sauerstoff und Kobaltoxyd; sie lösen sich in 2,2 Th. kaltem Wasser; die Lösung läßt bei gelindem Erwärmen unter Entweichen von Brom Kobaltoxyd fallen. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 71).

Krystallisirt.			Rammelsberg.
CoO	75	17,73	18,09
Br^2O^5	240	56,75	
6 H^2O	108	25,52	
$Co.O^2.(BrO^2)^2,6H^2O$	423	100,00	

Kobalt und Chlor.

A. *Chlorkobalt* oder *Kobaltchlorür.* — a. *Wasserfreies.* $CoCl^2$. — Erwärmtes Kobaltpulver entzündet sich im Chlorgase, H. Davy, und verbrennt zu blauen Krystallschuppen. H. Rose (*Pogg.* 24, 157). Auch durch Erhitzen von Schwefelkobalt im Chlorgase, Fellenberg, oder durch Eintrocknen des wässrigen Kobaltchlorürs und Erhitzen über 140°, Bersch (*Wien. Akad. Ber.* 56 [2], 724; *J. B.* 1867, 291), wird wasserfreies Chlorkobalt erhalten. — Blaßblau, von der Farbe des frisch gefällten Kupferoxydhydrats, Bersch; lockere, auch nach dem Erkalten blaue Masse. Glüht man dieselbe stark in einer Retorte, Proust, Buchholz, oder in einer Röhre, durch welche Chlor streicht, Fellenberg, so schmilzt und sublimirt das Kobaltchlorür, Proust; es sublimirt ohne zu schmelzen, Fellenberg, in lockeren, schlüpfrig anzufühlenden Krystallflittern, welche nach Proust leinblüthfarben, nach Fellenberg blaugrün sind. — Zerfällt beim Schmelzen mit Phosphor in Chlorphosphor und Phosphorkobalt, H. Rose (*Pogg.* 27,

117); Phosphorwasserstoff zersetzt leicht, ROSE, kaltes Vitriolöl entwickelt Salzsäure und nach A. VOGEL auch Chlor. Mit wässriger unterchloriger Säure entwickelt es Chlor unter Fällung von Kobaltoxydhydrat. BALARD. Röthet sich an der Luft in einigen Minuten, indem sich ohne Uebergänge das Hydrat $CoCl^2,6H^2O$ bildet. Vereinigt sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung, die bis 80° steigen kann. BERSCH. — Löst sich in Weingeist. Die gesättigte Lösung in Weingeist von 0,792 spec. Gew. hält (bei einem spec. Gew. von 1,0107) 23,66 Proc. Kobaltchlorür, ist schön blau und in auffallendem Licht schwarz. Bei 1 Th. Kobaltchlorür auf 2500 Weingeist ist die Lösung noch deutlich blau, bei 1 : 10000 ist sie farblos, aber wird beim Erwärmen blau. Durch Zusatz von Wasser geht das Blau in Violett, dann in Roth über. Die Lösung läßt sich daher zu Wasserbestimmungen verwenden. CL. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 209; *J. B.* 1864, 689).

b. *Gewässertes.* S. auch I, 2, 381. — α. $CoCl^2,2H^2O$. — 1. Durch Erhitzen der Hydrate β und γ auf 121°. BERSCH. — 2. Durch Austrocknen des Hydrats γ im Exsiccator, BERSCH, neben Schwefelsäure. E. J. MILLS (*Phil. Mag.* [4] 35, 245; *J. B.* 1868, 264). — Nach (1) geschmolzene, tiefviolette Krystallmasse, nach (2) dunkel pfirsichblüthrothes, krystallisches Pulver. Beide sind sehr hygroscopisch und färben sich bei 125 bis 140° violett, wie sublimirtes Chromchlorid. BERSCH. Verliert bei 100° 2 At. Wasser. MILLS. — β. $CoCl^2,4H^2O$. — Beim Erhitzen von γ auf 116°. Pfirsichblüthrothe, zerfließliche Krystalle, welche über 116° zerspringen, ohne zu schmelzen, und sich in α verwandeln. Nimmt unter bedeutender Volumvergrößerung Wasser auf und geht in γ über. Verliert im Exsiccator kein Wasser und wird beim Erwärmen blau ohne Gewichtsverlust. BERSCH. — γ. $CoCl^2,6H^2O$. — Das Chlorkobalt, auch das sublimirte, färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser rosenroth und löst sich dann leicht in Wasser; war aber das sublimirte Kobaltchlorür nicht zuvor der Luft hinreichend lange dargeboten, so braucht es 12 und mehr Stunden zur völligen Lösung. PROUST, BUCHOLZ, FELLENBERG. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen des reinen, gewässerten oder kohlens. Oxyduls in Salzsäure, oder des Metalls in Salzsäure oder Salpetersalzsäure. MILLS glüht das Purpureokobaltchlorid, löst den schwarzen Rückstand in Salzsäure und wenig Salpetersäure, verdunstet wiederholt mit Salzsäure, dann mit Wasser, und krystallisirt aus Wasser um. — Die rothe Lösung giebt beim Abdampfen und Erkälten Krystalle. Die bei 111° siedende Lösung ist in der Wärme blau, enthält genau auf 1 At. $CoCl^2$ 6 At. Wasser und erstarrt beim Erkalten vollständig zu rothen Krystallen. BERSCH. Die von PROUST wahrscheinlich in der Hitze erhaltenen blauen Krystalle sind nach BERSCH das Hydrat β. — Die Krystalle sind carmoisinroth, nicht zerfließlich; von 1,84 spec. Gew. BÖDEKER u. EHLERS. Sie schmelzen bei 86°,75. BERSCH. Monoklinisch, BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 364), von kurzsäulenförmigem Habitus. Sie bestehen aus den verticalen Flächen ∞P, $\infty P\infty$, auf denen $0P$ und $P\infty$ eine Zuschärfung bilden. Ist $\infty P\infty$ stärker entwickelt, so erscheinen sie als rectanguläre Tafeln, deren Ränder durch ∞P, $0P$, $P\infty$ zugeschärft sind. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = *77°20'; $\infty P : \infty P\infty$ = 128°40'; $\infty P\infty : 0P$ = 122°19'; $\infty P\infty : P\infty$ = 131°21'; $0P : P\infty$ = *106°20'; $0P : \infty P$ = *109°31'; $P\infty : \infty P$ = 114°22'. MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist.*, Genève 1855, 19) bestätigte die Messungen BROOKE's, Seine Winkel weichen im Ganzen nur um wenige Minuten von den angegebenen ab. — Wird bei sehr geringer Temperaturerhöhung blau. Schon durch Handwärme werden kleine Mengen der Krystalle blau. Papier mit der Lösung getränkt, erscheint an der Luft getrocknet blau.

Ein Tropfen der conc. Lösung erscheint im durchfallenden Licht violett; an der Luft verdunstend, wird er vom Rande aus indigblau, aus der blauen Flüssigkeit setzen sich rothe Krystalle ab. — Die Blaufärbung der Krystalle beginnt stellenweise schon bei 30°; bei 35° erscheint die ganze Masse tiefblau; zwischen 35 und 39° spalten sich die einzelnen Krystalle nach allen Richtungen, verlieren ihren Glanz und verwandeln sich, aber ganz ohne Gewichtsverlust, in blaßblaue Spieße, welche, wenn man das sie enthaltende Glasrohr jetzt zuschmelzt, beim Erkalten wieder in die ursprünglichen rothen Krystalle übergehen. Die blaue Farbe ist die des Indigs, nicht das Blaßblau des wasserfreien Chlorürs. Bersch. Verliert neben Schwefelsäure, Mills, im Exsiccator, Bersch, 4 At. H^2O, so auch bei 121°; bei 111° dagegen nur 2 At. H^2O. Bersch. — Die rothe Lösung, selbst die sehr verdünnte, wird in der Kochhitze deutlich violett. Bersch. Mit conc. Salz- oder Schwefelsäure färbt sie sich blau wie die Krystalle, um so leichter, je höher die Temperatur. Ebenso bläuen sich mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge bei jedesmaligem Erwärmen, werden aber wieder blaßroth beim Aussetzen an die Luft. Hierher gehört die von Waitz entdeckte *sympathetische Tinte Hellot's.* — Alle diese Farbenveränderungen beruhen nach Bersch nicht auf Wasserverlust, sondern sind durch die Existenz zweier Modificationen des zweiwerthigen Kobalts, einer blauen und einer rothen bedingt.

Zwischen Fließpapier.			Marignac.	Mills.
Co	59	25,10		25,33
2 Cl	71	29,71	29,68	
4 H^2O	72	30,13		30,20
2 H^2O	36	5,06		14,96
$CoCl^2,6H^2O$	238	100,00		

4 At. H^2O gingen neben Schwefelsäure, die beiden letzten dann bei 100° fort. Diese Angabe läßt sich nicht mit denen von Bersch in Einklang bringen. Vergl. *β*.

δ. $CoCl^2,8H^2O$? — Regelmäßige Oktaeder, von Rammelsberg (*Kryst. Chemie* 47) beschrieben, sind nach Marignac nicht zu erhalten, auch von keinem anderen Beobachter erwähnt.

Das Kobalt läßt sich durch Behandeln mit überschüssigem Chlor nicht in Chlorid verwandeln; aber kalte Salzsäure löst das Kobaltoxydhydrat anfangs als solches auf. Winkelblech.

B. *Chlorsaures Kobaltoxydul.* — Aus chlors. Baryt und schwefels. Kobaltoxydul. Aeußerst zerfließliche Würfeloktaeder, auch in Weingeist leicht löslich, bei 50° schmelzend, welche sich schon bei 100° in Chlor, Sauerstoff, Wasser und Kobaltoxyd zersetzen. Wächter (*J. pr. Chem.* 30, 321).

Neben Schwefelsäure.			Wächter.
CoO	75	22,46	22,48
Cl^2O^5	151	45,21	
6 H^2O	108	32,33	
$Co.O^2.(ClO^2)^2,6H^2O$	334	10,000	

Kobalt und Fluor.

A. *Fluorkobalt.* — Die Lösung des kohlens. Kobaltoxyduls in überschüssiger wässriger Flußsäure setzt beim Verdunsten eine rosenrothe Krystallrinde von $CoF^2,2H^2O$ ab. Gay-Lussac u. Thénard, Berzelius. Sie löst sich unzersetzt in Flußsäure haltendem Wasser, auch in kleinen Mengen von reinem kaltem Wasser zu einer gesättigten Lösung, welche beim Verdunsten wieder Krystalle liefert, aber beim Kochen mit größeren Wasser-

mengen zerfällt die Krystallrinde in sich lösendes saures Salz und in die Verbindung B. Das Fluorkobalt ist mit Fluoralkalimetallen zu schwer löslichen, wenig gefärbten Salzen verbindbar. Berzelius.

B. *Kobaltoxydul-Fluorkobalt.* $2CoO,2CoF^2,H^2O$. — Entsteht beim Kochen des Fluorkobalts mit Wasser oder bei der Digestion von wässriger Flußsäure mit überschüssigem kohlens. Kobaltoxydul als blaßrothes Pulver. Berzelius (*Pogg.* 1, 26).

Kobalt und Stickstoff.

Stickstoffkobalt wird nicht erhalten durch Erhitzen von Kobaltoxyd oder Kobaltchlorür [vergl. dagegen Fremy (*Compt. rend.* 52, 321; *J. B.* 1861, 284)] im Ammoniakgase. Metallisches Kobalt zersetzt darüber geleitetes Ammoniakgas in der Hitze in Stickstoff und Wasserstoff. Kobaltoxydhydrat wird von trocknem Ammoniakgase bei 170° nicht angegriffen. Kobaltoxyd, mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bleibt unverändert. Vorster (*Einwirk. d. Ammon. auf d. Oxyde d. Nickels u. Kobalts*, Göttingen 1861; *J. B.* 1861, 311). Vergl. Kobaltoxydul (III, 434).

A. *Salpetrigsaures Kobaltoxydul?* — Aus salpetrigs. Baryt und schwefels. Kobaltoxydul erhält man langsam eine dunkelbraune, Lang (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860; *J. B.* 1862, 99), eine dunkel weinrothe Lösung. Hampe (*Ann. Pharm.* 125, 343; *J. B.* 1863, 160).

B. *Salpetrigsaures Kobaltoxyduloxyd.* — Beim Verdunsten der unter A erwähnten Lösung im Vacuum entweicht reichlich Stickoxyd, es bleibt eine blättrige rothe Salzmasse, Kobaltoxydul und -Oxyd haltend. Hampe.

C. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd.* — Kleine schwarzbraune Krystalle oder Krusten, Lang, welche sich aus der Lösung A bei gelindem Erwärmen unter Stickoxydentwicklung abscheiden. Sie sind ein sehr basisches salpetrigs. Kobaltoxyd, Hampe, in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löslich. Die Lösung giebt mit Kali einen braunen Niederschlag; in verdünnter Lösung erzeugt kohlens. Alkali anfangs keine Fällung, dann dunkel rothbraune Krystalle, welche mit heißem Wasser basischkohlens. Oxydul bilden. Lang.

D. *Salpetersaures Kobaltoxydul.* — a. *Basisch.* — Der blaue Niederschlag, welchen überschüssiges Ammoniak mit ausgekochtem neutralem salpeters. Kobaltoxydul bei völlig abgehaltener Luft erzeugt, ist ein basisches Salz. — Beim geringsten Luftzutritt wird der Niederschlag schnell grasgrün durch Bildung von wenig gelbem Oxydoxydulhydrat und löst sich allmählich wieder in der Flüssigkeit; wird jedoch der ungelöst gebliebene Theil bei möglichst abgehaltener Luft mit ausgekochtem Wasser gewaschen und schnell gepreßt, so trocknet er zu einem grasgrünen Pulver aus. Im frischen Zustande unter Wasser der Luft ausgesetzt, verwandelt sich der grüne Niederschlag allmählich in gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat (III, 438), während das Wasser sich durch Aufnahme von neutralem salpeters. Kobaltoxydul röthet. Winkelblech (*Ann. Pharm.* 13, 155).

Grüner Niederschlag.			Winkelblech.
6 CoO	450	69,44	69,30
N^2O^5	108	16,67	16,54
5 H^2O	90	13,89	14,16
$6CoO,N^2O^5,5H^2O$	648	100,00	100,00

b. *Neutrales.* — Man löst das Metall, Oxydul, Oxydulhydrat oder kohlens. Oxydul in verdünnter Salpetersäure. Aus der carmoisinrothen Lösung schießen beim Verdunsten (im Vacuum oder beim Erkalten einer conc. Lösung, Marignac) rothe Säulen an. Millon. Gewöhnlich verworrene Krystallmassen. Marignac. Monoklinisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. Außerdem in der Zone der Hauptaxe ∞P und ∞P∞, letzte-

res nur angedeutet; ferner das Klinodoma $P\grave{\infty}$ und das Hemiorthodoma $-P\infty$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 82°20'; $0P : \infty P$ = 97°30'; $0P : -P\infty$ =129°30'; $0P : \infty P\infty$ = 101°26'; $\infty P : \infty P\infty$ = 125°31'; $0P : P\grave{\infty}$ = 118°4'. Mit salpeters. Nickeloxydul isomorph. Die geringen Winkelunterschiede sind auf Rechnung der Beobachtungsfehler zu setzen. Marignac (*Ann. min.* [5] 9, 30; *J. B.* 1856, 398). — Spec. Gew. 1,83. Haltbar in trockner Luft, Marignac, zerfließlich in feuchter. Millon (*Compt. rend.* 14, 905). Schmilzt noch unter 100°, verliert bei stärkerem Erhitzen Wasser, zu einer violettrothen Flüssigkeit schmelzend, die dick und grün wird, dann unter lebhaftem Aufwallen und Entwicklung salpetriger Dämpfe in schwarzes Kobaltoxyd übergeht. — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmen pfirsichblüthroth. Proust.

			Marignac.
CoO	75	25,78	25,7
N^2O^5	108	37,11	
6 H^2O	108	37,11	
$Co.O^2.(NO^2)^2,6H^2O$	291	100,00	

Auch Millon giebt diese Formel. — Hält im Vacuum getrocknet nur $5H^2O$ (gef. 22 Proc. Co, 32,1 Proc. H^2O; Rechn. 21,61 und 32,97). Fremy.

E. *Kobaltoxyd-Ammoniakhydrat* und *Kobaltaminsalze*. — Das Kobaltoxydul löst sich in wässrigem Ammoniak erst bei Zusatz von Ammoniaksalzen und bei Luftzutritt mit brauner Farbe. Winkelblech. Dabei werden unter Aufnahme von Sauerstoff Kobaltaminsalze gebildet, deren säurefreie Hydrate nicht oder nur in Lösung bekannt sind. Erhitzt man die Chloride mit Wasser in verschlossenen Glasröhren auf 60 bis 120° (wobei das III, 439 erwähnte Kobaltoxyduloxyd abgeschieden wird), so wird das Glas sehr stark angegriffen. Da nun Ammoniak unter diesen Umständen keine Einwirkung zeigt, so schließt Mills (*Phil. Mag.* [4] 35, 260), daß es die vorübergehend frei werdenden Hydrate sind, welche hier viel stärker ätzend wirken als Kalilauge.

a. $(8NH^3,Co^2).(HO)^6$. *Praseo-* und *Fuscokobalt*. — Das Oxydhydrat ist nicht bekannt, ein normales Salz ist das Praseokobaltchlorid von F. Rose, Fremy's Fuscokobaltaminsalze sind basische Salze dieser Reihe. Vergl. auch N, a. — Fuscokobaltaminsalze sind in den braunen Lösungen enthalten, welche entstehen, wenn ammoniakalische Kobaltoxydullösungen längere Zeit mit der Luft oder mit Sauerstoff in Berührung bleiben. Auch bilden sich diese Salze durch Zersetzung der Oxykobaltaminsalze (s. F) mit Wasser. Die Fuscokobaltaminsalze sind alle unkrystallisirbar und werden in fester Form erhalten durch Fällung mit Weingeist oder durch Einleiten von überschüssigem Ammoniak. Sie zersetzen sich langsam beim Kochen ihrer Lösungen, schneller bei Gegenwart von Alkalien unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. In der Kälte erzeugen Kali oder Natron keinen Niederschlag, Schwefelsäure oder Salpetersäure gelbe Fällungen, welche durch Kochen rosenroth werden. Ueber die Wirkung der Salzsäure s. Purpureochlorid (III, 481). Salmiak erzeugt beim Kochen krystallisches Purpureochlorid, Ferrocyankalium und Wasserstoffplatinchlorid fällen gelbbraunen, phosphors. Natron fällt braunen, Jodkalium erzeugt keinen Niederschlag. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 286; *J. B.* 1852, 408).

b. $(10NH^3,Co^2).(HO)^6$. *Roseo-* und *Purpureokobalt*. — *α. Roseokobaltoxydhydrat*. — Wird als rothe Lösung erhalten durch Zersetzen des Chlorids (III, 483) mit Silberoxyd oder besser durch Zersetzen der

kalten Lösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser. — Reagirt und schmeckt alkalisch, nicht metallisch, ist sehr leicht zersetzbar, zieht Kohlensäure aus der Luft an und bildet kohlensaures Salz. GIBBS u. GENTH. — Die *Roseosalze* sind gewöhnlich gesättigt. Sie bilden sich beim Stehen ammoniakalischer Kobaltlösungen an der Luft, besonders wenn man die oxydirte Lösung schwach ansäuert, auch beim Kochen der Fusco- oder Oxykobaltaminverbindungen mit Ammoniaksalzen, FREMY, einige auch beim Kochen der Luteosalze. GIBBS u. GENTH. Vergl. die einzelnen Salze. — Rosenroth, FREMY, ziegel- bis kirschroth, meist leicht krystallisirbar, GIBBS u. GENTH, meistens kaum (einige lösen sich sehr leicht, BRAUN) löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, welches sie jedoch allmählich zersetzt unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxyduloxydhydrat. FREMY. GIBBS u. GENTH. Vergl. MILLS (III, 439). Sie lösen sich unzersetzt in heißem, schwach angesäuertem Wasser, schmecken salzig, nicht metallisch, und zeigen Dichroismus. Trocken erhitzt zersetzen sie sich unter Freiwerden von Ammoniak, ein Ammoniak- und ein Kobaltoxydulsalz bildend. GIBBS u. GENTH. — Die Roseosalze geben mit Ferrocyankalium einen braungelben, mit Wasserstoffplatinchlorid einen gelben krystallischen, mit Jodkalium einen gelben Niederschlag. Phosphors. und kohlens. Alkalien sind ohne fällende Wirkung. Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure schlagen krystallische Salze nieder. FREMY. — Die unterscheidenden Reactionen der Roseo- und Purpureosalze vergl. besonders bei den Chloriden (III, 481 u. 483) und salpeters. Salzen (III, 499). Ueber eigenthümliche salpetrigs. Doppelsalze vergl. die Xantho- und Flavokobaltsalze (III, 494). — *β. Purpureokobaltoxydhydrat.* Vielleicht: $(10NH^3,Co^2O).(HO)^4$. — Wird in Lösung erhalten durch Zersetzung des Chlorids mit frischgefälltem Silberoxyd, CLAUDET (*Phil. Mag. J.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 361), GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 325; *J. B.* 1857, 235), des schwefels. Salzes mittelst Barytwasser, FREMY, oder des oxals. Purpureosalzes mit Aetzkalk und Wasser. A. D. BRAUN (*Ammon. Kobaltverb.*, Göttingen 1862, 12). — Kirsch- bis violettrothe, stark alkalische Lösung, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht, GIBBS u. GENTH, und sich beim Concentriren (oder Stehen, CLAUDET) unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt. FREMY. GIBBS u. GENTH. CLAUDET. Beim Sättigen mit Salzsäure und Einengen erhält man Roseokobaltchlorid. SCHIFF. — Die *Purpureosalze* sind gewöhnlich $^3/_2$-gesättigt (das Chlorid jedoch ist FREMY's Roseochlorid); sie bilden sich beim Kochen von Roseosalzen mit stärkeren Säuren, auch beim Einwirken von Säuren auf Xanthokobaltsalze (III, 494) und wahrscheinlich auf Luteokobaltsalze (s. c). Ihre Farbe ist schön violett bis purpurn, sehr verschieden von der dunkelrothen Färbung der Roseosalze (s. α); sie sind meist etwas weniger löslich als diese, geben beim Erhitzen dieselben Zersetzungsproducte und bilden alle beim Kochen mit Salzsäure Chlorid. In der Kälte werden sie nicht durch Alkalien zersetzt; beim Kochen scheidet sich Kobaltoxydhydrat ab. GIBBS u. GENTH. Vergl. MILLS (III, 439).

c. $(12NH^3,Co^2).(HO)^6$. *Luteokobalt.* — Das Luteokobaltoxydhydrat wird aus dem schwefelsauren Salz mit Barytwasser erhalten. Die Lösung ist schön gelb (braungelb, GIBBS u. GENTH), stark alkalisch und zersetzt sich in der Hitze unter Ammoniakentwicklung. FREMY. Sie absorbirt Kohlensäure und liefert lösliche kohlens. Salze. GIBBS u. GENTH. — Die

Luteokobaltsalze bilden sich aus verdünnten ammoniakalischen Kobaltlösungen an der Luft, durch Behandeln der krystallischen Oxykobaltsalze mit wenig Wasser oder der Fuscokobaltsalze mit schwachen Säuren; ferner durch Kochen der Roseosalze mit Ammoniak. FREMY. Häufig treten sie als Zersetzungsproducte der Roseo- und Purpureosalze auf. GIBBS u. GENTH. Vergl. die einzelnen Salze. Sie sind oft schön gelb, FREMY, bronzegelb, GIBBS u. GENTH, leicht krystallisirbar, ziemlich stabil, widerstehen der Einwirkung siedenden Wassers einige Zeit und lassen sich bei schnellem Verfahren aus siedendem Wasser umkrystallisiren. FREMY. Nach GIBBS u. GENTH sind die sauren Lösungen sehr beständig, die neutralen oder alkalischen werden beim Kochen zersetzt. Auch nach FREMY werden die Lösungen durch kochende Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt. Meist leichter löslich als die entsprechenden Roseosalze; die Lösungen sind braungelb und schmecken rein salzig. Die wasserhaltigen Luteokobaltsalze verwittern an der Luft, im Vacuum oder neben Schwefelsäure werden sie undurchsichtig, porzellanartig und röthlichbraun. GIBBS u. GENTH. — Beim Erhitzen entwickeln sie Ammoniak, lassen Kobaltoxyd und ein Kobaltsalz. In der Kälte bringen Kali, Natron oder Ammoniak, so wie phosphors. oder kohlens. Alkalien und Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor. Schwefelammonium fällt sie schwarz, Wasserstoffplatinchlorid gelb und krystallisch, Jodkalium und Ferrocyankalium fällen gelb, FREMY, Bromkalium fällt ziemlich dunkelgelb, Goldchlorid gelb und krystallisch, Kobaltidcyankalium gelblich fleischfarben, neutrales chromsaures Kali gelb, oxals. Ammoniak röthlichgelb, GIBBS u. GENTH; pyrophosphors. Natron röthlichgelb krystallisch. BRAUN. Vergl. auch das Chlorid (III, 485). Ueber Kobaltoxyd-Ammoniaksalze nach anderen Verhältnissen s. M, a, b, c; Q (Anfang); EE, a; FF, a.

F. *Kobalthyperoxydammoniak-Verbindungen.* — Das Hydrat $5NH^3$, $CoO(HO)^2$ ist nicht für sich bekannt. Die Salze (FREMY's Oxykobaltiaksalze) bilden sich durch Aussetzen der ammoniakalischen Kobaltoxydulsalzlösungen an die Luft. Die Lösung wird braun und bedeckt sich zuweilen mit olivenbraunen Krystallen von diesen Salzen. Sie sind in wässrigem Ammoniak wenig löslich, zersetzen sich unter Entwicklung von reinem Sauerstoff schon mit kaltem, schneller mit heißem Wasser; gleichzeitig wird die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, und scheidet ein grünes basisches Kobaltoxydoxydulsalz aus, welches sich bei Einwirkung der atmosphärischen Luft unter Bildung eines Fuscokobaltsalzes mit brauner Farbe wieder lösen kann. FREMY.

G. *Kohlensaures Ammonium-Kobaltoxydul.* — Durch Auflösen des kohlens. Oxyduls in wässrigem kohlens. Ammoniak, des kohlens. Oxyduls in reinem Ammoniak, wobei Oxydul abgeschieden wird, PROUST, oder des Oxydulhydrats in kohlensaurem Ammoniak, wobei Ammoniak frei werden möchte. — Carmoisinrothe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird, falls das Ammoniak nur etwas vorwaltet. PROUST. Setzt an der Luft kleine Krystalle von kohlens. Kobaltoxydul ab. Die Salze a und b bilden sich während des Sommers nicht und lassen sich dann auch nicht aufbewahren. —

a. *Neutrales.* — Der in salpeters. Kobaltoxydul durch kohlens. Ammoniak erzeugte Niederschlag verwandelt sich in Berührung mit einem Ueberschuß des Fällungsmittels in kleine, schön johannisbeerrothe, concentrisch gruppirte Prismen. Bei niedriger Temperatur luftbeständig. H. ST.-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 450; *J. B.* 1852, 326).

			Deville.
2 NH^3	34	11,85	11,65
CoO	75	26,13	26,50
2 CO^2	88	30,66	30,25
5 H^2O	90	31,36	31,60
$(NH^4)^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,4H^2O$	287	100,00	100,00

b. *Saures.* — *α.* $(NH^4)^2O,2CoO,4CO^2,9H^2O$. — Aus salpeters. Kobaltoxydul und halb-gesättigtem kohlens. Ammoniak durch Digestion bei 15 bis 18°. — Rosenrothe, glimmerartige, stark glänzende Krystalle, die an der Luft leicht unter Ammoniakverlust zu einem braunen Pulver werden. H. Deville. — *β.* $(NH^4)^2O,2CoO,4CO^2,12H^2O$. — Wie *α*, aber bei 0° zu erhalten. Kleine, blaß rosenrothe, glimmerartige Blätter. Verliert noch schneller Ammoniak und oxydirt sich noch früher. Deville.

	α.		Deville.
2 NH^3	34	6,30	6,25
2 CoO	150	27,78	27,85
4 CO^2	176	32,59	31,85
10 H^2O	180	33,33	34,05
$(NH^4)^2,2CoO,4CO^2,9H^2O$	540	100,00	100,00

	β.		Deville.
2 NH^3	34	5,73	5,95
2 CoO	150	25,25	25,65
4 CO^2	176	29,63	29,25
13 H^2O	234	39,39	39,15
$(NH^4)^2O,2CoO,4CO^2,12H^2O$	594	100,00	100,00

H. *Kohlensaures Kobaltoxydammoniak.* — a. *Kohlensaures Purpureokobaltoxyd.* — Aus dem Chlorid (EE, c) mit kohlens. Silberoxyd. Genth. Claudet. Die leicht zersetzbare Lösung reagirt alkalisch und trocknet unter dem Exsiccator zur gummiartigen Masse ein. Auch ein saures Salz scheint zu existiren. Genth. — Die Lösungen von Roseo- und Purpureokobaltoxydhydrat absorbiren Kohlensäure unter Bildung löslicher kohlens. Salze. Gibbs u. Genth. — b. *Kohlensaures Luteokobaltoxyd.* — *α. Neutrales.* — Aus der Chloridlösung und kohlens. Silberoxyd. Die gelbe Lösung liefert beim Abdampfen sherryfarbene Krystalle, gewöhnlich zugleich mit Krystallen von *β*, welche durch Kohlensäureabsorption gebildet sind. Krystallisirt rhombisch, von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, an den Enden der Hauptaxe das Brachydoma P$\breve{\infty}$. — ∞P : ∞P = 116°50′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 121°35′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (an den Enden der Hauptaxe) = 114°16′. Dana (*Sill. Am. J.* [2] 23, 339). — Leicht in heißem Wasser löslich, verliert an trockner Luft sein Krystallwasser und wird undurchsichtig mit Porzellanglanz. Gibbs u. Genth. — *β. Saures.* — Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung von *α* scheiden sich bald große, braunrothe oder sherryfarbene luftbeständige Krystalle ab, weniger löslich als *α*, welche das Krystallwasser im Vacuum verlieren. Gibbs u. Genth. Monoklinisch; von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P∞, ∞P, ∞P$\grave{\infty}$; in der Zone der Orthodiagonale 0P, ∞P∞, 2P∞; außerdem —P als schmale Abstumpfung zwischen ∞P und 0P. — 0P : ∞P∞ = 108°16′; 0P : ∞P = 102°20′; ∞P : ∞P = 85°54′; 0P : —P = 139°50′; 0P : 2P∞ = 111°44′. Dana.

	α.		Gibbs u. Genth.
12 NH^3	204	32,48	
2 Co	118	18,79	18,61
3 O	48	7,64	
3 CO^2	132	21,02	22,34
7 H^2O	126	20,07	
$(12NH^3,Co^2).O^6.(CO)^3,7H^2O$	628	100,00	

	β.		Gibbs u. Genth.
12 NH^3	204	31,19	
2 Co	118	18,05	18,12
3 O	48	7,34	
4 CO^2	176	26,91	26,93
6 H^2O	108	16,51	
$(12NH^3,Co).O^6.(CO)^3,H^2.O^2.CO,5H^2O$	654	100,00	

Der Ueberschuß von Kohlensäure in *α* rührt vom beigemischten Salz *β* her. — Salz *β* ist das einzige saure Luteokobaltsalz. Gibbs u. Genth.

I. *Phosphors. Ammonium-Kobaltoxydul.* — a. $Co.(NH^4).O^3.PO,H^2O$. — Man digerirt ein Kobaltoxydulsalz mit überschüssigem phosphors. Ammoniak bei 80°. Perlglänzende Krystalle. Zersetzt sich nicht in kochendem Wasser. DEBRAY (*J. Pharm.* [3] 46, 121; *J. B.* 1864, 130). — b. $Co.NH^4.O^3.PO,12H^2O$. — Ueberschüssiges phosphors. Ammoniak fällt in der Kälte die Kobaltsalze blauviolett, gallertartig. Der Niederschlag wird beim Schütteln und längeren Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur rosenroth, dichter und krystallisch. Zersetzt sich bei 100° (theilweise, DEBRAY) in $Co^3.O^6.(PO)^2$ und $(NH^4)^3.O^3.PO$. CHANCEL (*Précis d'analyse chim.*, Paris 1862, 1, 263). — c. $Co.NH^4.O^3.PO,NH^4.H^2.O^3.PO,4H^2O$. — Bei 7- bis 8-tägiger Digestion mit einer sauren und conc. Lösung von phosphors. Ammoniak verwandelt Salz b sich in rosenrothe, ziemlich große, unlösliche Krystalle von c. DEBRAY.

Borax und Purpureokobaltchlorid, zusammen in Wasser gelöst, setzen sich um unter Bildung harter dunkel granatrother Krystalle. A. D. BRAUN.

K. *Phosphorsaures Kobaltoxydammoniak.* — a. *Gesättigt-orthophosphorsaures Luteokobaltoxyd.* — Luteokobaltchlorid giebt mit gesättigt-phosphors. Natron nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag. GIBBS u. GENTH. — Die conc. Lösung des gesättigt-phosphors. Natrons, zu einer Luteokobaltchloridlösung gesetzt, erzeugt fast augenblicklich von den Gefäßwänden ausgehende lange Krystalle, welche bald die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Sie trocknen auf einem Filter sehr leicht zu einer gelben, atlasglänzenden Masse aus, dem Kaliumtitanfluorid ähnlich. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° alles Wasser, blaßgelbes wasserfreies Salz lassend. Beim Glühen entweichen Ammoniak und Sauerstoff, es bleibt hellblaues pyrophosphors. Kobaltoxydul. — Verdünnte Säuren, besonders Salzsäure, lösen das Salz leicht; in Ammoniaksalzen ist es unlöslich. Conc. Kalilauge zersetzt es in der Hitze in freies Ammoniak und sich abscheidendes schwarzes Kobaltoxyd(hydrat). A. D. BRAUN (*Ammoniak. Kobalt-Verb.*, Göttingen 1862, 39).

			BRAUN.
12 NH^3	204	31,10	
$Co^2.O^4.P^2O^3$	292	44,51	44,98
O	16	2,44	
8 H^2O	144	21,95	21,75
$(12NH^3,Co^2).O^6.(PO)^2,8H^2O$	656	100,00	

b. $3(12NH^3,Co^2O^3),4P^2O^5,14H^2O$. — $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron giebt mit Luteokobaltchloridlösung goldgelbe glänzende Nadeln, GENTH; es bringt anfangs keinen Niederschlag hervor, aber erzeugt nach einiger Zeit kleine orangegelbe federförmige Krystalle von alkalischer Reaction, in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich. Sie verlieren bei 100° 8,91 Proc. Wasser (9 At. = 8,39), lassen beim Glühen 52,8 Proc. violettes $6CoO,4P^2O^5$ (Rechn. 52,74) und halten 18,1 Proc. Kobalt (Rechn. 18,34). Die durch Kochen mit Kalilauge erhaltene Flüssigkeit gab mit Chlormagnesiumammonium keinen krystallischen, sondern einen flockigen Niederschlag. Das Salz scheint daher Metaphosphorsäure zu halten. BRAUN.

c. *Orthometaphosphorsaures Luteokobaltoxyd.* — Pyrophosphors. Natron erzeugt in einer Lösung von Luteokobaltchlorid einen blaß röthlichgelben Niederschlag, GIBBS u. GENTH, es bildet augenblicklich einen dicken Niederschlag von dünnen, leichten, röthlichgelben Krystallblättchen. Gleichzeitig

wird die Flüssigkeit, auch bei Anwendung von überschüssigem Luteokobaltchlorid, alkalisch. Ueber die Empfindlichkeit der Reaction auf Pyrophosphorsäure siehe BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 3, 468). In kaltem und heißem Wasser, so wie in Ammoniak und verdünnter Natronlauge fast ganz unlöslich, in Säuren und Ammoniaksalzen leicht löslich. Beim Erhitzen mit Natronlauge werden die Krystalle zersetzt in Kobaltoxydhydrat und ein phosphors. Natron, welches mit Silbersalzen einen weißen Niederschlag erzeugt. Bei 100° verliert das Salz alles Wasser; das fleischrothe wasserfreie Salz läßt beim Glühen smalteblaues $6CoO,5P^2O^5$. BRAUN.

				BRAUN.
36	N	504	19,84	
188	H	188	7,40	7,20
6	Co	354	13,93	13,85
74	O	1184	46,62	47,62
10	P	310	12,21	12,50
$2[(12NH^3,Co^2).O^6.(PO)^2],(12NH^3,Co^2).O^6.(PO^2)^6,4H^2O$		2540	100,00	

d. *Metaphosphorsaures Luteokobaltoxyd.* — Luteokobaltchlorid giebt mit gelöstem metaphosphorsaurem Natron nach einigen Stunden kleine braungelbe Krystalle. BRAUN.

e. $10NH^3,Co^2O^3,2P^2O^5,21H^2O$. — 1. Man fügt gepulvertes Purpureokobaltchlorid zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, erwärmt schwach und läßt die dunkel kirschrothe Lösung neben Schwefelsäure verdunsten. Rosenrothes Krystallpulver. — 2. Man fällt eine Kobaltoxydullösung mit pyrophosphors. Natron, mischt Ammoniak im Ueberschuß zu und setzt die Lösung längere Zeit der Luft aus. — Läßt sich aus ammoniakalischer Lösung umkrystallisiren und in schönen dunkelrothen hexagonalen Krystallen erhalten. Beobachtet wurden: P, 0P, P∞. Die Winkel von P waren nicht zu messen. — In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem bei Zusatz von Ammoniak leicht löslich, ohne Ammoniak wird es bald von heißem Wasser zersetzt. — Bei 100° geht alles Wasser fort, es bleibt schön rosenrothes wasserfreies Salz, welches beim Glühen 43,28 (Rechn. 43,48) Proc. dimetaphosphors. Kobaltoxydul läßt. Dieses wird aus dem krystallisirten Salze lavendelblau, beim Glühen des gepulverten smalteblau erhalten. BRAUN.

				BRAUN.
10	NH^3	170	17,04	
2	Co	118	11,82	11,83
3	O	48	4,81	4,80
2	P^2O^5	284	28,45	28,29
21	H^2O	378	37,88	37,46
$10NH^3,Co^2O^3,2P^2O^5,21H^2O$		998	100,00	

Trägt man Purpureokobaltchlorid in eine conc. Lösung von metaphosphors. Natron in Antheilen ein, so löst es sich mit rother Farbe, welche Lösung neben Schwefelsäure concentrirt, zuerst unverändertes metaphosphors. Natron und Würfel von Kochsalz liefert, dann einen purpurrothen, in Weingeist nicht, in Wasser leicht löslichen Syrup läßt. BRAUN.

Die rosenrothe Lösung des *metaphosphorsauren Kobaltoxyduls* in *Ammoniak* setzt an der Luft, selbst beim Abdampfen bis zur Syrupdicke, nichts ab. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333).

L. *Pyrophosphortriaminsaures Kobaltoxydul.* $CoH.O^3.P^2N^3H^3O$. — 100 Th. Pyrophosphortriaminsäure mit schwach ammoniakalischem salpeters. Kobaltoxydul digerirt, liefern 130,1 Th. (Rechn. 132,6) einer schön violetten Verbindung, die sich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *J. B.* 1866, 149).

M. *Schwefligs. Kobaltoxydammoniak.* — a. $4NH^3,Co^2O^3,3SO^2,5H^2O$. *Schwefligs. Biaminkobaltsesquioxyd*, KÜNZEL; nach GEUTHER ein *Doppelsalz von schwefligs. Luteokobaltoxyd und schwefligs. Kobaltoxyd:* $(12NH^3,Co^2).O^6.3SO,2(Co^2.O^6.[SO]^3)$, $15H^2O$. Ueber die Formeln der Salze M, a, b, c und N, a s. auch HESSE (*Ann. Pharm.* 122, 224). — Man vermischt wässriges, mit sehr wenig Ammoniak versetztes Purpureokobaltchlorid mit halb-gesättigtem schwefligs. Ammoniak, bis der Geruch der schwefligen Säure deutlich bemerkbar wird, und läßt die dunkelbraune Lösung längere Zeit verschlossen stehen. — Braune, ziemlich deutlich ausgebildete Oktaeder, die an trockner Luft sich mit gelbem Pulver überziehen. Beim Erhitzen im Glasrohr entwickeln sie Wasser, reines und schwefels. Ammoniak und lassen schwefels. Kobaltoxydul. Sie entwickeln mit conc. Schwefelsäure sogleich, mit verdünnten Säuren beim Kochen und sehr langsam in der Kälte schweflige Säure, werden durch kalte Kalilauge unter Bildung eines braunen Niederschlages und einer gelben Lösung zersetzt und entwickeln mit kochendem Kali viel Ammoniak. Kaltes Wasser löst die Verbindung kaum, kochendes Ammoniakwasser mit gelber Farbe und bei viel Ammoniak fast ohne Rückstand. KÜNZEL (*J. pr. Chem.* 72, 217; *J. B.* 1857, 244).

			KÜNZEL.
4 N	56	10,86	10,82
22 H	22	4,26	4,33
2 Co	118	22,87	23,18
3 S	96	18,60	19,34
14 O	224	43,41	42,33
$4NH^3,Co^2O^3,3SO^2,5H^2O$	516	100,00	100,00

b. $10NH^3,2Co^2O^3,6SO^2,9H^2O$. — *Schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd.* KÜNZEL. Nach GEUTHER *Doppelsalz von schwefligsaurem Roseokobaltoxyd und schwefligsaurem Kobaltoxyd.* — 1. Leitet man durch verdünntes, in Ammoniak gelöstes Purpureokobaltchlorid schweflige Säure, so färbt sich die anfangs rothe Lösung gelb (wobei sich zuweilen Krystalle von c abscheiden), bei längerem Durchleiten braunroth und scheidet Salz b als braunen schweren körnig-amorphen Niederschlag ab. KÜNZEL. — 2. Man vertheilt Salz c fein gepulvert in Wasser und leitet längere Zeit schweflige Säure hindurch. So bleibt leicht etwas Salz c unzersetzt. KÜNZEL. — 3. Frisch bereitetes Kobaltoxydhydrat wird von conc. und neutralem wässrigem schwefligs. Ammoniak beim Erwärmen rasch mit dunkelbrauner Farbe unter Ammoniakentwicklung gelöst; dann scheidet sich ein röthlichgelbes Pulver aus, welches sich allmählich in Wasser löst. Aus dieser Lösung setzen sich kleine gelbbraune Krystalle (α) und ein helles Pulver (β) ab. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 128, 161; *J. B.* 1863, 267). — b löst sich nicht in kaltem Wasser und zersetzt sich in kochendem unter Bildung von Schwefelsäure. Kaltes Vitriolöl, kochende verdünnte Säuren wirken wie auf a; Salpetersäure entwickelt salpetrige Säure. Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte anfangs zur braunen Flüssigkeit, aus der sich unter Ammoniakentwicklung bald ein brauner Niederschlag scheidet; kochende Kalilauge (Natronlauge schon in der Kälte, GEUTHER) scheidet unter Ammoniakentwicklung Kobaltoxyd ab. Ammoniak giebt in der Hitze eine gelbe Lösung, wahrscheinlich $10NH^3,Co^2O^3,3SO^2$ haltend und einen gelben krystallischen Niederschlag von c. KÜNZEL.

			Künzel.	Geuther. α.	Geuther. β.
10 N	140	13,36	13,74		13,8
48 H	48	4,59	4,58		
4 Co	236	22,51	22,29	22,2	22,4
6 S	192	18,32	18,45	18,8	
27 O	432	41,22	40,94		
$10NH^3,2Co^2O^3,6SO^2,9H^2O$	1048	100,00	100,00		

c. $6NH^3,Co^2O^3,3SO^2,H^2O$. — *Schwefligs. Triaminkobaltsesquioxyd.* Künzel. Nach Geuther mit verdoppelter Formel: *Doppelsalz von schwefligsaurem Luteokobaltoxyd und schwefligsaurem Kobaltoxyd.* — Wird conc. wässriges, mit wenig Ammoniak versetztes Purpureokobaltchlorid bei Luftabschluß mit so viel halbgesättigtem schwefligs. Ammoniak vermischt, daß die Flüssigkeit weder nach schwefliger Säure, noch nach Ammoniak riecht, so färbt sich das anfangs rothe Gemisch dunkelgelb und scheidet bald gelbe Nadeln dieser Verbindung ab, welche mit Wasser zu waschen sind. Dieselben Nadeln, oft schön ausgebildet, werden auch aus der mit Ammoniak neutralisirten Mutterlauge von b (Darstellung 1) erhalten. Künzel. Die braune Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle α und das Pulver β (s. b, 3) geschieden haben, setzt beim Stehen unter Umständen blättrige Krystalle ab, gewöhnlich aber dunklere Krystalle, welche mit kochendem Wasser eine braune Lösung und ein glänzendes Krystallpulver dieses Salzes c liefern. Geuther. — Je nach Concentration und Temperatur entweder gelbe mikroskopische Nadeln oder größere Krystallnadeln von starkem Glanz und ziemlicher Härte. — Unlöslich in kaltem Wasser, wird bei längerem Kochen mit Wasser langsam zersetzt. Beim Erhitzen in der Glasröhre giebt es dieselben Producte wie b. — Ammoniak ist in der Kälte ohne Wirkung, bei längerem Kochen zersetzt es unter Bildung einer gelben Lösung. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken wie auf b; so auch conc. Schwefelsäure und kochende Kalilauge. Künzel. Natronlauge scheidet erst in der Hitze schwarzes Kobaltoxyd ab. Geuther.

			Künzel.	Geuther.
6 N	84	17,57	17,36	17,0
20 H	20	4,18	4,27	
2 Co	118	24,67	24,11	24,4
3 S	96	20,09	20,12	20,9
10 O	160	33,49	34,14	
$6NH^3,Co^2O^3,3SO^2,H^2O$	478	100,00	100,00	

N. *Unterschwefels. Kobaltoxydammoniak.* — a. $8NH^3,Co^2O^3,2S^2O^5$. *Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd.* Künzel. Nach Geuther mit verdreifachter Formel + 2 Atom Wasser = $2([12NH^3,Co^2].O^4.[S^2O^4]^2.[HO]^2),Co^2O^3,2S^2O^5$. — Leitet man zu stark ammoniakalischem Purpureokobaltchlorid schweflige Säure nur so lange das Ammoniak noch stark vorwaltet und setzt die dunkelgelbe Lösung der allmählichen Einwirkung der Luft aus, so entstehen braungelbe Krystallschuppen oder braune Krystalle, bei starker Lufteinwirkung setzt sich ein gelber undeutlich krystallischer Brei ab. Diese Verbindungen zersetzen sich beim Verdunsten ihrer wässrigen oder ammoniakalischen Lösung, aber durch Auflösen in heißem schwach weingeistigem Ammoniak und Erkälten des Filtrats bei Luftabschluß liefern sie das Salz a, zuerst mit kaltem verdünntem, dann mit starkem Weingeist zu waschen und zwischen Papier, dann im Vacuum schnell zu trocknen. — Sehr leichte feine gelbe seidenglänzende Krystallblättchen, in Wasser und verdünntem

Weingeist mit gelber Farbe löslich. Durch kochendes Wasser, so wie durch Einwirkung der Luft auf die Lösung oder die trocknen Krystalle tritt Zersetzung ein. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt ohne Entwicklung schwefliger Säure, conc. Schwefelsäure mit solcher. Chlorbarium fällt weder die wässrige, noch die salzsaure Lösung, nach dem Kochen der Lösung mit Salpetersäure wird schwefels. Baryt ausgeschieden. Kalilauge erzeugt in der Kälte anfangs keine Fällung, bei längerem Stehen, so wie beim Erhitzen fällt unter Ammoniakentwicklung braunes Kobaltoxyd nieder. Beim Erhitzen bildet das Salz dieselben Producte wie N, b. KÜNZEL.

			KÜNZEL.
8 NH^3	136	23,06	22,90
2 Co	118	20,00	19,78
4 S	128	21,69	21,48
13 O	208	35,25	35,84
$8NH^3,Co^2O^3,2S^2O^5$	590	100,00	100,00

b. $10NH^3,Co^2O^3,2S^2O^5$. — Die conc. Lösung des unterschwefelsauren Kobaltoxyduls, mit Ammoniak gemischt und erwärmt, giebt neben einem grünen Niederschlage eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte rothe Krystalle absetzen. Die übrige Flüssigkeit trübt sich beim Abdampfen durch Absatz von Kobaltoxydhydrat und läßt zuletzt unterschwefels. Ammoniak anschießen. — Rothe rectanguläre Säulen, bald braun und matt werdend. Mit Wasser zerfallen sie in eine blaßrothe Lösung, welche wenig Kobalt, freies und unterschwefels. Ammoniak hält, und in grüne Flocken, welche Kobalt, Unterschwefelsäure, aber kein Ammoniak halten, sich in kalter Salzsäure unter Chlorentwicklung lösen, und wohl basisch-unterschwefels. Kobaltoxyd sind. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 296).

			RAMMELSBERG.
10 NH^3	170	27,25	27,27
Co^2O^3	166	26,60	25,27
2 S^2O^5	288	46,15	44,60
$10NH^3,Co^2O^3,2S^2O^5$	624	100,00	97,14

Mit 1 At. H^2O, was mit der Analyse besser stimmt, wird das Salz unterschwefels. Roseokobaltoxyd. S. M. J.

O. *Schwefelsaures Kobaltoxydulammoniak.* — 1. Das trockne schwefels. Kobaltoxydul absorbirt 66,48 Proc. Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und beträchtlichem Aufschwellen zu einem sehr blaß röthlichweißen Pulver. Dieses schmilzt bei mäßigem Glühen, wird blau, giebt viel Ammoniak und ein geringes Sublimat von schwefligs. Ammoniak. Es löst sich in Wasser mit röthlicher Farbe unter Abscheidung grüner Flocken. H. ROSE (*Pogg.* 20, 152). — 2. Man läßt unter Luftabschluß Ammoniak auf eine conc. Kobaltvitriollösung einwirken. Die rosenrothe Lösung wird durch Weingeist gefällt; jedoch verliert hierdurch das Salz etwas Ammoniak. — Sehr leicht löslich in wässrigem Ammoniak. FREMY.

			H. ROSE.
6 NH^3	102	39,69	39,93
$Co.O^2.SO^2$	155	60,31	60,07
$6NH^3,CoO,SO^3$	257	100,00	100,00

P. *Schwefels. Ammoniumkobaltoxydul.* $(NH^4)^2.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,6H^2O$. — Rothe Krystalle, mit dem entsprechenden Magnesiasalz isomorph, MITSCHERLICH; monoklinisch, auch isomorph mit schwefels. Ammonium-Zink-

oxyd (III, 39), schwefels. Zinkoxydkali (III, 44) und den entsprechenden Doppelsulfaten des Nickels und Kobalts. Der Habitus der Krystalle kurzsäulenförmig, indem das Prisma ∞P, so wie das Orthopinakoid ∞P∞ vorzugsweise ausgedehnt sind. Außerdem sind vorhanden die Basis und das Klinodoma P∞, die Hemipyramiden P und −P, so wie das Orthodoma 2P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°28′; ∞P∞ : ∞P = 144°40′; 0P : ∞P∞ = *106°56′; 0P : 2P∞ = *64°48′; 0P : −P = 146°10′; 0P : ∞P = 103°45′; 0P : P = 44°57′; −P : −P (klinodiagonale Polkante) = 141°20′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 130°20′; ∞P∞ : P∞ = 105°14′; −P : P∞ = 153°9′; P : P∞ = 135°2′; P∞ : P∞ (oben) = 129°0′; P : 2P∞ = 194°17′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 30′ ab. MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist.*, Genève 1855, 51; *J. B.* 1855, 409). — Spec. Gew. 1,873. SCHIFF. Pleochroistisch. J. MÜLLER (*Pogg.* 96, 140; *J. B.* 1855, 152). Schwach dichroistisch. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 391; *J. B.* 1851, 167). — 100 Th. Wasser lösen bei

0°	10°	18°	23°	35°	40°	45°	50°	60°	75°
8,9	11,6	15,2	17,1	19,6	22,3	25	28,7	34,5	43,3 Th.

wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). Nach v. HAUER (*J. pr. Chem.* 74, 433; *J. B.* 1858, 201) halten 100 Th. gesättigte Lösung bei 20° 14,9, bei 40° 20,8, bei 60° 25,6, bei 80° 33,0 Th. wasserfreies Salz.

Q. *Schwefelsaures Kobaltoxydammoniak.* — Neutrales schwefels. Kobaltoxydul giebt mit Ammoniak einen starken blauen Niederschlag, welcher bald grün und bei längerem Schütteln mit Luft dunkelbraun wird, ohne sich zu lösen; die Flüssigkeit darüber erscheint roth. Vergl. schwefels. Kobaltoxyduloxyd. — Mit schwefels. Kobaltoxydulkali erzeugt Ammoniak einen blauen, dann grünen, dann braunen Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit. GMELIN. — Das conc. Gemisch von Kobaltvitriol und Ammoniak ist anfangs gelblich, wird aber nach einigen Stunden gelb und erzeugt an der Oberfläche einige spießige gelbliche Krystalle, die braunroth, dann purpurroth werden. Es sind vollkommen rectanguläre Säulen, in Wasser nicht, in Säuren schwer löslich. Schwefelwasserstoff zersetzt sie, in Wasser vertheilt, nur sehr langsam, Aetzkali rascher unter Entwicklung eines Gases, das kein Sauerstoff zu sein scheint. Sie halten 36,61 Proc. Co^2O^3, 14,99 NH^3, 34,30 SO^3, 14,10 H^2O (Rechn. für $8NH^3,2Co^2O^3,2SO^3,9H^2O$ = 36,32, 14,88, 35,01, 13,79). GENTELE (*J. pr. Chem.* 69, 130). GENTELE giebt die Formel $12NH^3,3Co^2O^3,4SO^3,18H^2O$. — a. $8NH^3,Co^2O^3,2SO^3,4H^2O$. *Sulfate de fuscocobaltiaque.* FREMY. — 1. Man versetzt eine ammoniakalische schwefels. Kobaltoxydullösung, die einige Tage an der Luft gestanden hat, mit einigen Tropfen Weingeist. — 2. Man leitet Ammoniak in eine Lösung von schwefels. Kobaltoxydul, die zugleich der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und setzt, sobald das Ammoniak im Ueberschuß vorhanden ist, das Salz als unkrystallisirbare braune harzähnliche Masse ab. — In Wasser mit brauner Farbe löslich. Die Lösung wird durch Kochen allmählich zersetzt. Unlöslich in wässrigem Ammoniak. Giebt beim Erhitzen Ammoniak und Sauerstoff und läßt schwefels. Kobaltoxydul. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 289; *J. B.* 1852, 409).

			FREMY.		
8 NH^3	136	25,47	25,6		
2 Co	118	22,10	22,0	21,8	23,6
3 O	48	8,99			
2 SO^3	160	29,96	31,5		
4 H^2O	72	13,48			
$(8NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2,(HO)^2,3H^2O$	534	100,00			

Ueber ähnliche theer- und harzartige Körper von sehr wechselnder Zusammensetzung s. GENTELE (*J. pr. Chem.* 69, 132).

b. *α*. $10NH^3,Co^2O^3,2SO^3,3H^2O$. *Normales schwefels. Purpureokobaltoxyd* oder *³/₂-gesättigtes schwefels. Roseokobaltoxyd.* SCHIFF. — Man erwärmt Salz a einige Zeit mit ziemlich conc. weingeistigem Ammoniak in einer fast ganz damit gefüllten zugeschmolzenen Glasröhre, wodurch die halbfeste Masse krystallisch erstarrt zu einem Gemisch von größeren Krystallen des Salzes e und einem Krystallpulver von b, *α*, leicht mechanisch zu trennen. Bei zu langem Erhitzen tritt tiefer gehende Zersetzung ein. — Luftbeständig, in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem und ammoniakhaltigem reichlicher löslich. Bei längerer Berührung mit den beiden letzteren Flüssigkeiten oder mit Säuren tritt Zersetzung ein. Durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser bildet sich *β*. Hält 20,6 Proc. Co, 27,2 SO^3 (Rechn. 20,14 und 27,30). SCHIFF (*Ann. Pharm.* 123, 25; *J. B.* 1862, 201). — Die gefundenen Werthe entsprechen ebenso gut den Formeln $8NH^3,Co^2O^3,2SO^3,7H^2O$ und $12NH^3,Co^2O^3,2SO^3,3H^2O$. BRAUN (*Ann. Pharm.* 138, 117). Letzterem gelang es nicht, das Salz darzustellen. — *β*. $10NH^3,Co^2O^3,3SO^3,5H^2O$. *Sulfate de roseocobaltique.* FREMY. — 1. Man überläßt eine ammoniakalische schwefelsaure Kobaltoxydullösung der Einwirkung der Luft. FREMY. Die Lösung wird zuerst braun, dann dunkelroth. Bald erfolgt die Sauerstoffabsorption in wenigen Tagen, bald in mehreren Wochen. Aus der vollständig oxydirten Lösung scheidet vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure das Salz als ziegelrothes Krystallpulver, mit kaltem Wasser zu waschen und durch Umkrystallisiren aus schwach saurer Lösung zu reinigen. GIBBS u. GENTH. Nach FREMY wird durch Schwefelsäure das Salz d abgeschieden, was GIBBS u. GENTH nicht bestätigt fanden. BRAUN (*Ann. Pharm.* 138, 111) erhielt durch Schwefelsäure keinen Niederschlag, dann durch Zusatz von Wasser und Weingeist ein zartes rosenrothes Krystallpulver von Salz b, *β*. Zuweilen bildet sich bei langem Stehen eine Krystallmasse, aus welcher heißes Wasser ein rothes Salz auszieht, das weit löslicher als b, *β* ist; in anderen Fällen zieht heißes Wasser ein eigenthümliches orangerothes, in Oktaedern krystallisirendes Salz aus. GIBBS u. GENTH. — 2. Man zersetzt d mit Ammoniak und läßt die Lösung verdunsten. FREMY. Vergl. (1) und d. — Krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen granatrothen Säulen, mit vierflächigen auf die Fläche gesetzten Zuspitzungen. FREMY. Nach DANA (*Sill. Am. J.* [2] 23, 248) tetragonal, bald von prismatischem, bald von pyramidalem Habitus. Bei den Krystallen der ersten Varietät herrschen das Deuteroprisma $\infty P\infty$ und die Protopyramide P vor; untergeordnet sind ∞P und auch wohl $P\infty$; bei den Krystallen der anderen Varietät herrscht die Deuteropyramide $P\infty$, ihre Polkanten werden abgestumpft durch 2P, ihre Mittelkanten durch $\infty P\infty$, ihre Ecken durch 0P und ∞P. — P : P (Polkante) = 107°20'; P : $\infty P\infty$ = 126°20'; $\infty P\infty : P\infty$ = 137°21'; 0P : $P\infty$ = 132°39'. Dichroistisch. GIBBS u. GENTH. Sehr wenig löslich in kaltem, löslich in viel heißem Wasser, krystallisirt leicht beim Erkalten. Verdünntes Ammoniak löst das Salz; aus der purpurrothen Lösung schießt es unzersetzt an. Die neutrale Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung, während $Co^3O^4,3H^2O$ sich abscheidet und schwefels. Luteokobaltoxyd in Lösung bleibt. Jedoch wird auch dieses Salz theilweise zersetzt. Starkes Ammoniak verwandelt das trockne Salz theilweise in schwefels. Luteokobaltoxyd. Vorsichtig im Platintiegel erhitzt, entwickelt es Ammoniak und läßt eine lilarothe Masse, schwefels. Luteo- und Purpureokobalt haltend, und außerdem eine lauchgrüne krystallische Substanz ([schwefelsaures?] Praseokobalt). Salpetrige Dämpfe verwandeln die saure neutrale oder ammoniakalische Lösung in eine solche von salpeters. Xanthokobaltoxyd

(III, 497). Wässrige schweflige Säure mit der Lösung des schwefels. Roseokobalts schwach erhitzt, giebt in einigen Minuten einen orangerothen Niederschlag, der Ammoniak, Kobaltoxyd, schweflige und Schwefelsäure hält. Starke Schwefelsäure mit schwefels. Roseokobaltoxyd digerirt, erzeugt bald schwefels. Ammoniak und schwefels. Luteokobaltoxyd, bald Salz c. GIBBS u. GENTH. Die Lösung wird durch Jodkalium und Wasserstoffplatinchlorid gelb gefällt, durch Ferrocyankalium grünlichgelb. Phosphors. Natron und kohlens. Alkalien sind ohne fällende Wirkung. FREMY. Ferridcyankalium giebt in zwei Stunden kleine augitähnliche Krystalle, Kobaltidcyankalium nach einiger Zeit rothe Krystalle. Neutrales chroms. Kali giebt keinen Niederschlag, dichroms. Kali nach einigen Stunden rothbraune Nadeln. GIBBS u. GENTH.

			FREMY.	GIBBS u. GENTH.	BRAUN.
10 N	140	21,02		21,01	
40 H	40	6,00	6,2	6,14	
2 Co	118	17,71	17,2 bis 18,7	17,75	17,4
8 O	128	19,24			
3 SO^3	240	36,03	37,3 bis 38,5	36,24	36,94
$(10NH^3,Co^2).O^6.(SO^2)^3,5H^2O$	666	100,00			

Nach FREMY hält die Verbindung nur 3 At. Wasser. Vergl. BRAUN (*Ann. Pharm.* 138, 115). — Das von BRAUN analysirte Salz (Darstellung s. 1) verlor bei 100° 13,48 (Rechn. für $5H^2O$ = 13,51) Wasser. Es unterscheidet sich von dem Salze von GIBBS u. GENTH und von FREMY dadurch, daß es sowohl in wasserfreiem wie in wasserhaltigem Zustande sehr leicht mit kirschrother Farbe in Wasser löslich ist. — Ueber Salze mit etwas kleinerem Wassergehalt s. BRAUN (*a. a. O.*).

c. $10NH^3,Co^2O^3,4SO^3,5H^2O$. *Acid sulfate of Purpureocobalt.* GIBBS u. GENTH. — 1. Man fügt zu Purpureokobaltchlorid so viel conc. Schwefelsäure, daß ein dicker Teig entsteht, wodurch sich die Masse schön purpurn färbt und stark aufschwillt, und verdünnt nach dem Entweichen der Salzsäure mit dem doppelten Maß Wasser. Nach einigen Stunden scheiden sich reichlich schön violettrothe, gewöhnlich chlorfreie Nadeln ab, schnell mit wenig kaltem Wasser zu waschen und zwischen Fließpapier zu trocknen. Die Mutterlauge giebt beim Kochen mit Salzsäure wieder Purpureokobaltchlorid. — 2. Man versetzt schwefels. Roseokobaltoxyd mit so viel conc. Schwefelsäure, daß beim Erhitzen im Wasserbade ein Oel entsteht, digerirt eine bis zwei Stunden, kühlt ab, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und läßt krystallisiren. So wird das Salz schwierig rein erhalten. Durch Umkrystallisiren aus wenig heißem Wasser, oder wenn man die saure Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wird gewöhnlich schwefels. Roseokobaltoxyd erhalten; zuweilen erhält man bei schneller Krystallisation dunkelrothe Prismen, nach GIBBS u. GENTH wahrscheinlich normales ($^3/_2$-gesättigtes) schwefels. Purpureokobaltoxyd. GIBBS u. GENTH. Rhombisch, von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{2}$ (wenigstens scheinen die gemessenen Winkel auf diese Form hinzudeuten); außerdem das Brachydoma $^1/_2 P\breve{\infty}$ und das Oktaeder $P\breve{2}$, letzteres stets hemiedrisch. — $\infty P : \infty P = 106°$; $\infty P : \infty P\breve{\infty} = 127°$ (126°50′ bis 127°10′); $^1/_2 P\breve{\infty} : {^1/_2} P\breve{\infty} = 122°42′$; $P\breve{2} : P\breve{2} = 67°54′$ (oben?). DANA (*Sill. Am. J.* [2] 23, 322; *J. B.* 1857, 234). — Sehr löslich in Wasser, von deutlich saurem Geschmack, treibt Kohlensäure aus kohlens. Salzen aus. Wird durch Kobaltidcyankalium nicht gefällt, sondern giebt eine schön rothe Flüssigkeit und beim Abdampfen eine rothe Masse. Wird durch oxals. Ammoniak nicht direct gefällt, wohl aber, wenn man zuvor mit Salzsäure kocht, wodurch es in Purpureokobaltchlorid verwandelt wird. Mit salpeters. Baryt erhält man außer schwefels. Baryt, welcher zum

Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt und erst beim Abdampfen sich abscheidet, eine rothe Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von salpeters. Roseokobaltoxyd liefert. Die Zersetzungsproducte sind übrigens die der anderen Purpureosalze. GIBBS u. GENTH.

			GIBBS u. GENTH.
10 N	140	18,76	19,00
40 H	40	5,36	5,31
2 Co	118	15,81	15,84
4 SO^3	320	42,89	43,19
8 O	128	17,18	
$(10NH^3,Co).O^4.(SO^2)^2.(OH)^2,2H^2.O^2.SO^2,2H^2O$	746	100,00	

d. $10NH^3,Co^2O^3,5SO^3,5H^2O$. *Sulfate acide de roseokobaltiaque.* FREMY. — 1. Krystallisirt zuweilen aus ammoniakalischen schwefels. Kobaltoxydullösungen, die ungefähr einen Monat an der Luft gestanden haben. — 2. Scheidet sich in glänzenden Krystallen aus, wenn man eine ammoniakalische schwefels. Kobaltoxydullösung, die durch mehrtägiges Stehen an der Luft dunkelbraun geworden ist, tropfenweise mit Vitriolöl versetzt, so daß sie stark sauer wird. Nach GIBBS u. GENTH und nach BRAUN (*Ann. Pharm.* 138, 111) erhält man so b, *β*. — Kleine weinrothe, stark glänzende Säulen. FREMY. Rhombische, nahezu regelmäßige Oktaeder. In ganz kleinen Krystallen beinahe orangeroth, in größeren granatroth. GENTELE (*J. pr. Chem.* 69, 137). In Wasser leicht mit gelbrother Farbe löslich. FREMY. Viel schwerer als schwefels. Luteokobaltoxyd in kaltem Wasser löslich, leichter in warmem. Die Lösung läßt sich ohne Zersetzung kochen. GENTELE. Sie ist stark sauer, wird durch Jodkalium und Wasserstoffplatinchlorid gelb, durch Ferrocyankalium grünlichgelb, durch phosphors. Natron nicht gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in sich abscheidende Salze e und b, *β*, welch letzteres beim Verdunsten des Ammoniaks auskrystallisirt. FREMY. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Verdunsten Salz e. GENTELE.

			FREMY.	GENTELE.
10 NH^3	170	20,58	20,9	21,45
2 Co	118	14,28	14,9	20,04 (Co + O)
3 O	48	5,81		
5 SO^3	400	48,43	48,3	47,87
5 H^2O	90	10,90		11,39
$(10NH^3,Co^2).O^6.(SO^2)^3,2H^2.O^2.SO^2,3H^2O$	826	100,00		100,75

GENTELE giebt die Formel $10NH^3,Co^2O^3,3SO^3,5H^2O$.

e. $12NH^3,Co^2O^3,3SO^3,5H^2O$. *Sulfate de luteocobaltiaque.* FREMY. — 1. Beim Kochen von b oder d mit Ammoniak. FREMY. Da nach GIBBS u. GENTH Salz d nur neutrales, mit Schwefelsäure verunreinigtes Salz b, *β* ist, so behandeln Sie gepulvertes Salz b, *β* mit starkem Ammoniak, wodurch häufig größere Mengen von schwefels. Luteosalz gebildet werden; in anderen Fällen löst sich das Roseosalz im Ammoniak auf und krystallisirt unverändert. — 2. Krystallisirt aus der verdünnten Mutterlauge von R. FREMY. — 3. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge von dem unter Q beschriebenen Salze oder bei Verdunsten der mit Ammoniak übersättigten und oxydirten Lösung von schwefels. Ammonium-Kobaltoxydul. GENTELE. — 4. Durch Auflösen von d in Ammoniak und Verdunsten der Lösung. GENTELE. — 5. Man versetzt eine gemischte Lösung von schwefels. Kobaltoxydul und Kobaltchlorür mit überschüssigem Ammoniak und Salmiak und setzt sie einige Tage der

Luft aus. Die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse, ein Gemisch von Luteochlorid und -Sulfat, wird mit heißem Wasser ausgezogen und die Lösung mit schwefels. Silberoxyd und einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt. Beim Abdampfen erhält man schöne Krystalle des reinen Sulfats. Gibbs u. Genth. — 6. Man erhitzt trocknes schwefels. Roseokobaltoxyd in einer Glasflasche im Oelbade etwa bis zum Schmelzpuncte des Bleis (es muß reichlich Ammoniak, aber kein schwefels. Ammoniak entweichen), löst die purpurlilafarbene Masse in heißem Wasser, schlägt durch überschüssige Salzsäure ein orangerothes Gemisch von Sulfat und Chlorid nieder und behandelt dasselbe nach (5) mit schwefels. Silberoxyd. Die saure Mutterlauge setzt beim Erkalten mehr Salz ab und hält außer Luteo- und Purpureochlorid auch ein lauchgrünes krystallisirbares Praseokobaltsalz. Gibbs u. Genth. — 7. Man kocht eine reine Lösung von b, β. Unter Ammoniakentwicklung scheidet sich ein dunkles Kobaltoxyd ab; die Mutterlauge giebt, jedoch nur wenig, Salz e. Auch beim Digeriren von b, β mit Schwefelsäure erhält man vor der vollständigen Zersetzung bisweilen dieses Salz. Gibbs u. Genth. — Weingelbe rhombische Krystalle von zweierlei Dimensionen und sehr verschiedenem Habitus. α. Am reinen Salz wurden beobachtet 0P und ∞P, von denen bald das eine, bald das andere mehr vorherrscht, die Brachydomen $3P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, das Makrodoma $3P\bar{\infty}$ und die Pyramiden $^3/_2P$ und $^3/_4P$, letztere in der Art meroedrisch ausgebildet, daß von $^3/_2P$ nur die Flächen im oberen und unteren linken vorderen Oktanten sammt den dazu gehörigen Gegenflächen, von $^3/_4P$ nur diejenigen der übrigen Oktanten vorkommen. Enthält aber das Salz noch Chlorid, so herrscht in ihnen das Prisma $\infty\breve{P}^3/_2$ vor mit einer auf die stumpfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung durch $P\bar{\infty}$; daneben nicht immer 0P, $3P\breve{\infty}$ und selten $P\infty$. — $\infty P : \infty P = 113^\circ38'$; $0P : P\breve{\infty} = 146^\circ4'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = 112^\circ8'$ (oben); $3P\breve{\infty} : 3P\breve{\infty}$ (Mittelkante) $= 127^\circ18'$; $0P : {}^3/_4P = 137^\circ19'$; $0P : {}^3/_2P = 118^\circ28'$; $0P : 3P\bar{\infty} = 107^\circ57'$; $0P : P\bar{\infty} = 134^\circ11'$; $\infty\breve{P}^3/_2 : \infty\breve{P}^3/_2 = 88^\circ44'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= 88^\circ22'$. — β. Die einfachsten Krystalle der zweiten Ausbildungsweise bestehen aus ∞P mit einer auf die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung durch $P\breve{\infty}$; andere aus ∞P mit einer Zuspitzung durch $P\breve{2}$; andere zeigen daneben noch untergeordnet $^1/_2P\bar{\infty}$, $^3/_4P\bar{3}$, $^1/_4P\bar{\infty}$; andere von tafelartigem Habitus durch Vorwalten von 0P; außerdem das Prisma $\infty P\breve{2}$, die Pyramiden $P\breve{2}$, $^1/_2P$, und ganz untergeordnet das Makrodoma $P\bar{\infty}$. — $\infty P\breve{2} : \infty P\breve{2} = 103^\circ30'$. Die übrigen Zahlen und Bezeichnungen sind im Original offenbar durch Druckfehler entstellt. Dana (*Sill. Am. J.* [2] 23, 335). — Wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser ohne Zersetzung löslich. Fremy. Krystallisirt leicht. Dichroistisch. Schwefelsäure scheidet das Salz nicht aus seiner Lösung, Salz- und Salpetersäure fällen Mischungen des Sulfats mit Nitrat und Chlorid. Die Lösung wird durch Kochen sehr schwierig zersetzt, selbst nach Zusatz von wenig Ammoniak. Bei so vorsichtigem Erhitzen des trocknen Salzes, daß kein schwefels. Ammoniak entweicht, erhält man zuweilen eine rothe Masse, wahrscheinlich schwefels. Purpureokobaltoxyd haltend, gewöhnlich aber nur ein Gemisch von unzersetztem Salz, schwefels. Ammoniak und schwefels. Kobaltoxydul. Beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure tritt schnell Zersetzung ein. Gibbs u. Genth.

			Fremy.	Gentele.	Gibbs u. Genth. Mittel.
12 N	168	24,00	24,40	23,78	23,93
46 H	46	6,59			6,79
2 Co	118	16,85	16,75	17,22	16,83
3 SO^3	240	34,28	36,40	36,30	34,42
8 O	128	18,28			
$(12NH^3,Co^2).O^6.(SO^2)^3,5H^2O$	700	100,00			

Nach Fremy und Gentele hält das Salz nur 4 At. H^2O. Nach Gibbs u. Genth

verliert es im Vacuum oder in trockner Luft 10,13 Proc. oder 4 At. Wasser, nach GENTELE bei 100° 9,66 Proc.

R. *Schwefelsaures Kobalthyperoxydammoniak. Sulfate d'oxycobaltiaque.* FREMY. — Man läßt auf schwefels. Kobaltoxydul langsam Ammoniak und Sauerstoff einwirken. FREMY bringt in eine verschlossene Flasche mit wässrigem Ammoniak krystallisirtes schwefels. Kobaltoxydul. Die Krystalle lösen sich langsam und absorbiren den Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft. Indem die Flasche zuweilen geöffnet wird, tritt neue Luft hinzu, worauf sich die Flüssigkeit allmählich mit großen Säulen bedeckt. — Eine mit Schwefelsäure übersättigte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul giebt mit Ammoniak ein klares blaßrothes Gemisch, welches beim Schütteln blaßbraun wird und in 24 Stunden einige durchsichtige braune Krystalltafeln absetzt, während die Flüssigkeit blaßroth erscheint. GMELIN. — Aus an der Luft braun gewordenen conc. ammoniakalischen Kobaltoxydullösungen scheidet sich zuweilen das Salz in Krystallen aus. FREMY. — Olivenbraune, nicht zerfließliche Säulen. In wässrigem Ammoniak ohne Zersetzung löslich. Wird von Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Zeigt dieselben Reactionen wie das salpeters. Salz (III, 502). FREMY.

			FREMY.	
10 NH^3	170	30,04	30,0	
2 Co	118	20,85	20,3	20,0
2 O	32	5,65		
2 O	32	5,65	5,6	
2 SO^3	160	28,27	28,2	
3 H^2O	54	9,54		
$10NH^3,2CoO^2,2SO^3,3H^2O$	566	100,00		

Von den 5,6 Proc. Sauerstoff wurden 3,6 Proc. durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ausgetrieben, das Uebrige in dem gleichzeitig gebildeten Kobaltoxyd gefunden. FREMY.

Thiophosphodiaminsaure Alkalien werden durch Kobaltsalze bläulichweiß gefällt. GLADSTONE u. HOLMES.

S. *Selens. Ammonium-Kobaltoxydul.* $(NH^4)^2.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,6H^2O$. — Aus selens. Kobaltoxydul und selens. Ammoniak. Hält 52,02 Proc. SeO^3 (Rechn. 52,12). Verliert bei 100° 7,5 Proc. Wasser (2 At. = 7,33). v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 839). — Die Krystalle sind rubinroth, durchsichtig, diamantglänzend, hart und spröde ohne deutliche Spaltbarkeit; sie sind luftbeständig und leicht in Wasser löslich. Spec. Gew. 2,212. Monoklinisch, mit dem schwefelsauren Salze vollständig isomorph. Combinationen von meistens sehr vorherrschendem Prisma ∞P, dessen spitze Kanten durch ∞P∞̀ abgestumpft sind, und an dessen Ende bald 0P, bald P∞̀ vorzugsweise entwickelt ist; außerdem die nicht immer erscheinende positive Hemipyramide P und das Hemiorthodoma 2P∞, bisweilen durch Vorwalten zweier parallelen Prismenflächen tafelförmig. — ∞P : ∞P = *109°9′; ∞P : ∞P∞̀ = 125°25′; ∞P∞̀ : P∞̀ = 115°47′; 0P : P∞̀ = 154°13′; P∞̀ : P∞̀ (oben) *128°15′; ∞P : 0P = *103°17′; 0P : P = 134°54′; ∞P : P = 92°11′; ∞P : 2P∞ = 107°18′; 0P : 2P∞ = 115°2′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 18′ ab. Das basische Pinakoid parallel der Klinodiagonale gestreift. Die größeren Krystalle geben schlechte Bilder; sie scheinen aus unzähligen kleinen zusammengesetzt. TOPSÖE (*Selens. Salte,* Kopenhagen 1870, 40).

T. *Kobaltjodürammoniak.* — a. $4NH^3,CoJ^2$. — Die conc. Lösung des Jodkobalts giebt mit Ammoniak einen röthlichweißen pulvrigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen bis auf einige dunkelgrüne Flocken zu einer violetten Flüssigkeit löst, die beim Erkalten tiefroth wird und bald kleine rosenrothe Krystalle absetzt, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie das röthlichweiße Pulver. — Die Krystalle lassen beim Erhitzen Jod-

kobalt, bei dessen Lösung in Wasser 19 Proc. grünes Kobaltoxydul-Jodkobalt bleiben, unter Entwicklung von Ammoniak und Wasser. Das 3 bis 7 Proc. betragende Wasser scheint nicht wesentlich; doch entweicht es erst über 100°, und läßt sich daher nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen. — Die Krystalle werden schon beim Trocknen an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak bräunlich, dann grün. — Wasser scheidet aus den Krystallen unter Freiwerden von Ammoniak Kobaltoxydul-Jodkobalt in grünen Flocken ab; die farblose Flüssigkeit, welche viel Jod und wenig Kobalt hält, färbt sich an der Luft röthlich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 155).

Nach Abzug des Wassers.			RAMMELSBERG.
4 NH^3	68	17,85	
CoJ^2	313	82,15	80,66
$4NH^3,CoJ^2$	381	100,00	

b. $6NH^3,CoJ^2$. — Trocknes Kobaltjodür erhitzt sich stark in einem trocknen Ammoniakstrome und schwillt unter Aufnahme von 28,7 Proc. (Rechn. 32,59) Ammoniak zu einem rothgelben Pulver an. RAMMELSBERG.

U. *Kobaltjodidammoniak.* — Die Roseokobaltaminsalze werden durch Jodkalium gelb gefällt. FREMY. Weder das Roseokobaltchlorid (nicht mit FREMY's Salz identisch), noch das salpeters. Salz giebt mit Jodkalium einen Niederschlag. Auch nicht das mit FREMY's Roseokobaltchlorid identische Purpureokobaltchlorid. GIBBS u. GENTH. — a. $10NH^3,Co^2J^6$. *Purpureosalz.* Aus dem kohlens. Salz. Mit dem Chlorid (EE, c) isomorph. CLAUDET. — b. $12NH^3,Co^2J^6$. *Jodid of Luteocobalt.* GIBBS u. GENTH. — Die Luteokobaltsalze werden durch Jodkalium gelb gefällt. FREMY. Der Niederschlag ist hellgelb, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung erhält man Krystalle, anscheinend von der Form des Chlorids. Hält 10,79 Proc. Co (Rechn. 10,88). GIBBS u. GENTH.

V. *Kobaltjodidammoniak mit schwefelsaurem Kobaltoxydammoniak.* — Man erhitzt eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Kobaltoxydul (und schwefels. Ammoniak, KROK) einige Zeit mit 1 At. Jod; es bilden sich gleichzeitig die Verbindungen a und b. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 294. — *Deutsche Ges. Ber.* 4, 52).

a. $J^2.(10NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2,2H^2O$. *Roseokoboltiakjodidsulfat.* KROK. — Bei freiwilligem Verdunsten der rothen Flüssigkeit, aus welcher sich b abgeschieden, erhält man eine rothe krystallische Masse, deren Lösung in ammoniakalischem Wasser (welches weit leichter löst als reines) bei freiwilligem Verdunsten sehr kleine, anscheinend quadratische Oktaeder liefert. Die Lösung läßt sich nicht im Wasserbade verdunsten, wenigstens nicht so lange sie noch freies Ammoniak hält; in diesem Falle bildet sich gleichzeitig etwas Salz b. — Verliert bei 100° kein Wasser. Saures und neutrales chroms. Kali, oxals. Ammoniak und Kieselflußsäure sind ohne fällende Wirkung; Ferro- und Ferridcyankalium geben graugrüne Trübung. Wird die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium ausgefällt, so bildet sich eine Lösung, welche in der Hitze zersetzt wird, und freiwillig verdunstet, eine schmutzige amorphe Masse liefert. Wird das Jod mit salpetrigs. Silberoxyd abgeschieden, so bildet sich eine Lösung von der Farbe der Roseosalze, welche kaum schwefels. Xanthokobaltoxyd hält, mit Säuren salpetrige Säure entwickelt, durch Erwärmen sogleich, durch freiwilliges Verdunsten allmählich zersetzt wird. KROK (*Acta Univers. Lund.* 1870).

		Bei 100°.		Krok (Mittel).
10	NH^3	170	22,08	21,93
2	Co	118	15,33	15,76
2	J	254	32,99	32,85
2	SO^4	192	24,93	25,16
2	H^2O	36	4,67	
$J^2.(10NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2,2H^2O$		770	100,00	

b. $J^2.(12NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2$. *Luteokoboltiakjodidsulfat.* Krok. — Bei $^1/_2$-stündigem Kochen einer ammoniakalischen Lösung von schwefels. Kobaltoxydul und schwefels. Ammoniak mit 1 At. Jod (auf 1 At. Kobalt) erzeugt sich ein gelber Niederschlag (und eine rothe Lösung von a), mit kaltem Wasser zu waschen, aus heißem Wasser beim Erkalten in sehr kleinen gelben oktaedrischen Krystallen fast vollständig sich absetzend. — Die heiße Lösung giebt mit saurem und neutralem chroms. Kali und mit oxals. Kali beim Erkalten gelbe krystallische Fällungen, anscheinend nicht von jodschwefels. Salz. $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron giebt beim Erkalten sehr lange blaßgelbe Nadeln; Kieselflußsäure sogleich einen gelben, in kochendem Wasser ganz unlöslichen Niederschlag; Ferro- und Ferridcyankalium graugrüne, nicht filtrirbare Fällungen; Quecksilberchlorid fällt Quecksilberjodid; Cyan- und Rhodankalium sind ohne fällende Wirkung. Die Schwefelsäure wird vollständig durch Chlorbarium und salpeters. Baryt abgeschieden, entsprechendes Chlorid und salpetersaures Salz scheinen sich aber nicht zu bilden. Das Jod wird nicht ausgetrieben durch Behandeln des in Wasser vertheilten Salzes mit Chlor oder Brom, auch nicht durch Kochen der Lösung mit Brom. Dagegen durch Einleiten eines raschen Chlorstromes in die Lösung (vgl. III, 491 u. 492). Krok.

		Bei 100°.		Krok (Mittel).
12	NH^3	204	26,56	26,20
2	Co	118	15,36	15,58
2	J	254	33,08	32,83
2	SO^4	192	25,00	24,98
$J^2.(12NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2$		768	100,00	99,59

W. *Jodsaures Kobaltoxydulammoniak.* — Die rothbraune Lösung des jodsauren Kobaltoxyduls in Ammoniak giebt bei Weingeistzusatz einen blaß rosenrothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen gelbbraun, dann schwarz wird, und Ammoniak, Jod, Sauerstoff und Wasser entwickelt. Auch Wasser zersetzt die Verbindung. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 561).

X. *Kobaltbromürammoniak.* — Das trockne Bromkobalt verwandelt sich durch Absorption von Ammoniak in ein rothes, nach längerer Zeit sich bräunendes Pulver. Dasselbe verliert beim Erhitzen sein Ammoniak; durch Wasser wird es sogleich in grüne Flocken zersetzt, welche auch nach dem Auswaschen noch Brom halten, und in eine hellbraune ammoniakalische Flüssigkeit, welche über Vitriolöl verdunstet eine braune amorphe Masse läßt, in Wasser unter Zurücklassung von braunem Oxydhydrat mit rothbrauner Farbe löslich. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 245).

				Rammelsberg.
6	NH^3	102	31,78	31,2
	$CoBr^2$	219	68,22	68,8
$6NH^3,CoBr^2$		321	100,00	100,0

Y. *Kobaltbromidammoniak.* — Beim Uebersättigen einer concentrirten Kobaltbromürlösung mit Ammoniak erhält man blaue Flocken und eine rothe Flüssigkeit; erstere werden an der Luft schnell grün, letztere wird braun und läßt selten wenige

rothe quadratische Tafeln anschießen. Diese geben beim Erhitzen Ammoniak und Bromammonium, dann Brom, und lassen grünes Bromkobalt. Sie lösen sich in Wasser mit rother Farbe; die Lösung trübt sich nach dem Kochen sehr bald unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von braunem Oxydhydrat; Kali fällt aus ihr erst beim Kochen das Oxydhydrat. Die Krystalle sind vielleicht eine Verbindung von Kobaltbromid mit Ammoniak. — Wenn man die mit Ammoniak übersättigte und an der Luft braun gewordene Bromkobaltlösung, welche nicht durch Weingeist fällbar ist, gelinde verdunstet, so setzt sie braunes Oxydhydrat ab; hierauf filtrirt, trocknet sie über Vitriolöl zu einer braunen Masse aus, welche durch Waschen mit Weingeist von den beigemengten Krystallen des Bromammoniums befreit wird. Der braune Rückstand, in wenig Wasser gelöst und vom wiedererzeugten Kobaltoxydhydrat abfiltrirt, läßt bei Weingeistzusatz ein braunes, Ammoniak haltendes Pulver fallen, in Wasser mit dunkler Farbe löslich, 20,39 Proc. Ammoniak, 22,67 Kobalt, 37,75 Brom und viel Wasser haltend. RAMMELSBERG. — a. $10NH^3,Co^2Br^6$. *Purpureosalz.* — Aus dem kohlens. Salz; mit dem Chlorid (EE, c) isomorph. CLAUDET. — b. $12NH^3,Co^2Br^6$. — Aus Luteokobaltsalzen durch Bromkalium. Dunkelgelber Niederschlag, in heißem Wasser löslich, daraus in weingelben Krystallen von der Form des Chlorids anschießend. GIBBS u. GENTH.

Z. *Bromsaures Kobaltoxydammoniak.* — Broms. Kobaltoxydul bildet beim Erwärmen mit Ammoniak einen blauen, sich an der Luft grünenden Niederschlag und eine dunkelrothe Lösung, welche sich an der Luft dunkelbraun färbt und bei hinreichender Concentration in der Kälte einige rothe Nadeln absetzt. Hierauf abgedampft, trübt sie sich unter Absatz von braunem Oxydhydrat; filtrirt, mit etwas Ammoniak versetzt und über Vitriolöl verdunstet, setzt sie dunkelbraune, kugelige Krystalle ab, die beim Eintrocknen Brom aushauchen. Dieselben zerfließen an der Luft zu einer braunen Masse, sie lösen sich klar in Wasser, entwickeln mit Salzsäure Chlor [Brom?] und mit Kali unter Fällung von Oxydhydrat Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 72).

	Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
12	NH^3	204	11,78	11,85
	Co^2O^3	166	9,59	8,56
5	Br^2O^5	1200	69,28	67,96
9	H^2O	162	9,35	
$12NH^3,Co^2O^3,5Br^2O^5,9H^2O$		1732	100,00	

AA. *Kobaltbromidammoniak mit schwefels. Kobaltoxydammoniak. Roseokoboltiakbromidsulfat.* KROK. — Man digerirt die Jodverbindung V, a mit Brom unter fleißigem Umrühren in gelinder Wärme, filtrirt das abgeschiedene Jod ab, und läßt die Lösung freiwillig verdunsten. — Rothe Quadratoktaeder, größer als die der Jodverbindung. Bei Wasserbadhitze wird die Lösung größtentheils unter Abscheidung von Kobaltoxyd zersetzt. Zeigt die Reactionen der Jodverbindung. KROK.

	Bei 100°.			KROK (Mittel).
10	NH^3	170	25,14	24,86
2	Co	118	17,46	18,08
2	Br	160	23,68	24,10
2	SO^4	192	28,40	29,29
2	H^2O	36	5,32	
$Br^2.(10NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2,2H^2O$		676	100,00	

BB. *Kobaltchlorürammoniak.* — a. $2NH^3,CoCl^2$. — Bei längerem Erhitzen von c auf 120° bleiben 70,60 Proc. dieser Verbindung (Rechn. 70,69). Hellblau, wird durch feuchte Luft augenblicklich rosenroth, ebenso durch Wasser, welches dann bald hellblaues Oxychlorürhydrat abscheidet. Verliert erst über 130° langsam an Gewicht. F. ROSE (*Unters. über ammon. Kobaltverbind.*, Heidelberg 1871, 26).

b. $4NH^3,CoCl^2$. — Trocknes Kobaltchlorür verschluckt sehr begierig und unter Wärmeentwicklung 52,43 Proc. Ammoniakgas (Rechn. 52,31), zu einem voluminösen, sehr blaßröthlichweißen Pulver aufschwellend. Dieses entwickelt beim Glühen viel Ammoniak und etwas Salmiak und läßt eine blaue, nur theilweise in Wasser lösliche Masse. H. ROSE (*Pogg.* 20, 157). Beim Erwärmen ändert es, lange bevor es sich zu zerlegen beginnt, seine Farbe in dunkelblau. BERSCH (*Wien. Akad. Ber.* 56, 2, 729). An der Luft erhitzt schmilzt es zuerst zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche sich nach vollständigem Verflüchtigen des Salmiaks in braunschwarzes Kobaltoxyd verwandelt. — Beim Erhitzen im Ammoniakgase bleibt schließlich Metall. VORSTER. — Das nicht geglühte Pulver giebt mit Wasser unter Abscheidung eines grünen Niederschlags eine rothbraune Lösung. H. ROSE. Nach BERSCH hält die Verbindung $6NH^3,CoCl^2$.

c. $6NH^3,CoCl^2$. — Der grünlichblaue Niederschlag, der durch Ammoniak in conc. Kobaltchlorürlösung erzeugt wird, löst sich bei Luftabschluß in überschüssigem Ammoniak mit rosenrother Farbe. In der Lösung bilden sich blaßrosenrothe Oktaeder, die nach einigen Tagen bedeutend wachsen. FREMY. Nach FREMY sind sie mit ammoniakalischem Wasser zu waschen und schnell im Vacuum zu trocknen. Hierbei nehmen sie indess nach F. ROSE augenblicklich Sauerstoff auf, unter schwarzbrauner Färbung, werden aber beim Trocknen röthlichweiß und lassen beim Lösen in Salzsäure fein zertheiltes Purpureokobaltchlorid. F. ROSE gießt daher eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür in starkes Ammoniakwasser, löst den krystallischen Niederschlag durch Erwärmen, filtrirt und läßt im verschlossenen Kolben 12 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der durch Sauerstoffaufnahme braun gefärbten Mutterlauge getrennt und zuerst mit einem Gemisch von starkem Ammoniak und absolutem Weingeist, dann mit letzterem allein gewaschen. Enthält das Kobaltchlorür kleine Mengen Nickel, so sammelt sich dieses in den Krystallen an. — Durchsichtige, hellmorgenrothe Krystalle, welche nur Oktaederflächen zeigen. Sie halten sich in verdeckten Gefäßen längere Zeit, werden an der Luft rasch matt, neben Schwefelsäure unter Ammoniakverlust hellblau, bei längerem Erhitzen auf 120° zu a. Erhitzt man sie stärker unter einer Paraffinschicht, so werden sie unter reichlicher Ammoniakentwicklung dunkelblau, bei stärkerem Erwärmen wieder rosenroth und erst nach größerem Ammoniakverlust bleibend dunkelblau. F. ROSE. — In Ammoniakwasser ohne Zersetzung löslich. FREMY. In verdünntem Ammoniak leicht, in concentrirtem schwer löslich, in absolutem Weingeist unlöslich. F. ROSE. Zerfällt mit Wasser sogleich in grünliches basisches Salz und Ammoniak. FREMY.

			FREMY.	F. ROSE.	
6 NH^3	102	43,97	40,8	43,94	
Co	59	25,43	24,1	25,28	25,27
2 Cl	71	30,60	30,0	30,33	
$6NH^3,CoCl^2$	232	100,00	94,9	99,55	

Nach FREMY hält das Salz 1 At. H^2O.

CC. *Kobaltchlorür-Salmiak.* — Durch Zusammenschütteln der Lösungen von Kobaltoxydul in 2 Th. Salzsäure und von Ammoniak in 1 Th. derselben Säure. Die Krystalle sind immer mit Salmiakkrystallen verunreinigt und nur durch Auslesen und Umkrystallisiren zu reinigen. Schöne rubinrothe monoklinische Krystalle, gebildet aus dem Prisma ∞P und dem Pinakoide ∞P∞ (oder ∞P̀∞?); am oberen Ende eine Zuschärfung durch das vollständige Orthodoma

P∞ und —P∞. Winkelangaben fehlen. Sehr leicht in Wasser löslich, an feuchter Luft zerfließlich. Hautz (*Ann. Pharm.* 66, 284; *J. B.* 1847 u. 1848, 392).

			Hautz.
NH^4	18	6,18	6,50
Co	118	20,26	20,31
3 Cl	106,5	36,46	36,16
6 H^2O	108	37,10	38,50
$NH^4Cl,CoCl^2,6H^2O$	291,5	100,00	100,47

Das Salz verliert bei 100° 9,36 Proc. Wasser, bei 135° noch 29,14 Proc. Hautz.

DD. *Kobaltchlorür-Salmiak-Ammoniak.* $NH^3,NH^4Cl,CoCl^2$. — Kobaltchlorürammoniak schmilzt bei rasch gesteigerter Temperatur schnell zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Vorster. Alle Kobaltchloridammoniake liefern beim Erhitzen Schmelzproducte von gleichem Aussehen. Nach längerem vorsichtigen Erhitzen zeigen die Rückstände sich sehr zum Krystallisiren geneigt; die Kuchen bestehen dann aus 1 bis 2 cm. langen strahligen blauschwarzen Nadeln, welche durch Aufnahme von Feuchtigkeit schmutzig rosenroth werden. Gef. 31,20 Proc. Co, 54,79 Cl, 8,74 NH^4, 4,84 NH^3; Rechn. 29,43, 53,12, 8,97, 8,48. — Wasserfreies Kobaltchlorür giebt beim Erhitzen im Salmiakdampf unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung eine mit der obigen identische Masse; erst bei starkem Erwärmen entweicht Ammoniak. F. Rose.

EE. *Kobaltchloridammoniak.* — Neutrales Kobaltchlorür liefert mit Ammoniak einen starken blauen Niederschlag, der sich bald grünt, dann beim Schütteln mit Luft bräunt (durch kochendes Wasser wird er olivengrün, Rogojski), aber nicht löst; die darüber stehende Flüssigkeit ist blaßroth. Gmelin. Heißes, nicht aber kaltes Aetzkali entwickelt aus dem Niederschlage Ammoniak. Säuren lösen unter Bildung von Kobaltoxydulsalz ohne Sauerstoffentwicklung. Ueberschüssiges Ammoniak löst zu einer dunkel olivengrünen Flüssigkeit, welche durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft dunkelbraun wird, und jetzt mit Salzsäure Sauerstoff, nicht aber Chlor entwickelt. Rogojski. — Wurde die ursprüngliche Lösung zuvor mit Salmiak versetzt, so giebt Ammoniak ein blaßrothes klares Gemisch, welches sich beim Schütteln mit Luft in einem verschlossenen Gefäße bald hellbraun, dann dunkelbraun färbt und hierauf einen braunen Niederschlag giebt, während die Flüssigkeit wieder roth wird. Gmelin.

Ueber die Entstehungsbedingungen der Kobaltchloridammoniake. — Schon nach kurzer Einwirkung der Luft auf ammoniakalische Kobaltchlorürlösungen in der Kälte wie beim Erwärmen fällt Salzsäure kleine Mengen von Purpureochlorid. Die tiefe Rothweinfarbe tritt bei größeren Mengen erst nach mehreren Tagen ein. Durch weiteres Durchleiten von Luft, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden, wird die Flüssigkeit wieder braun und erhält sich mehrere Tage unverändert, bis schließlich braunschwarze Flocken niederfallen. Conc. Lösungen setzen nach einiger Zeit dünne Rinden von Purpureo- und Luteochlorid ab. Bei Wasserzusatz geht jedoch alles, auch die braunen Flocken, in Lösung. Salzsäure fällt jetzt aus der Lösung sogleich einen röthlichgelben Niederschlag unter Kohlensäure- und Chlorentwicklung; bei längerem Stehen scheiden sich Krystalle von Dichrokobaltchlorid (s. EE, a) aus. Filtrirt man nach vollendeter Ausscheidung und schüttelt das Filtrat mit festem Salmiak, so bildet sich im Verlauf etwa einer Woche schmutzig hellgrünes Praseochlorid (s. EE, b), und die Flüssigkeit hält nur noch Kobaltchlorür, Salmiak und Spuren von Luteo- und Purpureochlorid. Behandelt man den ersten Niederschlag nach und nach mit kleinen Mengen kalten Wassers, so erhält man zuerst braungelbe, dann rothe, darauf rein blaue Auszüge; schließlich bleibt ein zwar sehr schwer, aber völlig löslicher Rückstand, der nelkenbraune Auszüge giebt. Die gelbbraunen und rothen Lösungen geben mit großem Ueberschuß rauchender Salzsäure pulvrige Gemenge von Luteo-, Roseo- und Purpureochlorid; die blauen auf gleiche Weise Dichrokobaltchlorid, mit kleinen Mengen Purpureochlorid verunreinigt; die nelkenbraunen schwarzes Krystallpulver (s. FF, e), mit dem schwarzen Rückstand von der ersten Fällung identisch. Durch Eindampfen der angesäuerten wässrigen Lösung der Gemenge von Luteo-, Roseo- und Purpureochlorid geht Roseochlorid in Purpureochlorid über; aus dem Rückstande zieht kaltes Wasser das Luteosalz, während das Purpureosalz

bleibt. Die oxydirte Lösung selbst, die zuvor im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstete Lösung und der aus der Lösung durch absoluten Weingeist geschiedene Niederschlag halten dieselben Verbindungen in denselben Verhältnissen. — Zunehmende Verdünnung des ursprünglichen Gemisches von Kobaltchlorür und Salmiak vermindert die Ausbeute erheblich. Aus conc. Lösungen scheidet sich zuerst Luteochlorid aus. Gegenwart von Salmiak vergrößert die Ausbeute an Purpureochlorid; wenn Salmiak die Bildung von Luteochlorid begünstigt (Gibbs u. Genth), so scheint er nur so zu wirken, daß er durch die Ausfällung desselben der Zersetzung vorbeugt. Die Oxydation ist beim Vorhandensein einer genügenden Luftmenge nach wenigen Stunden beendigt. (Ueber andere Angaben s. die verschiedenen Darstellungsweisen.) Geht nun die tief braunschwarze Farbe der Lösung allmählich in roth über, so rührt dies nicht, wie Claudet, Gibbs u. Genth annahmen, von weiterer Oxydation, sondern von Sauerstoffabgabe her. Welche Verbindung bei der Oxydation entsteht, läßt sich bei Anwendung von Kobaltchlorür nicht entscheiden. Jedenfalls wird mehr Sauerstoff aufgenommen, als zur Umwandlung des vorhandenen Kobaltoxyduls in Oxyd erforderlich ist. Fr. Rose (*Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, 30, mit sehr vielen Zahlenbelegen).

a. $6NH^3,Co^2Cl^6,2H^2O$. *Dichrokobaltchlorid.* Fr. Rose. — Scheidet sich in dunklen Schuppen oder federförmigen Krystallen aus, wenn Lösungen von Kobaltchlorür in Ammoniak so lange der Luft ausgesetzt werden, bis eine Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat beginnt, und dann mit überschüssiger Salzsäure längere Zeit stehen bleiben. Durch systematisches Ausziehen mit kaltem Wasser (s. oben) werden sie von zugleich abgeschiedenen fremden Verbindungen getrennt; zur völligen Reinigung von Purpureo- und Praseochlorid, welche beide in Wasser bedeutend weniger löslich sind, stellt man durch unzureichendes Wasser eine ganz gesättigte Lösung dar und läßt diese neben Schwefelsäure verdunsten. — Ganz neutrale Lösungen scheiden an der Oberfläche zusammenhängende, aus gut ausgebildeten, aneinandergereihten Hexagonaldodekaedern bestehende Platten aus, welche, wenn klein tiefgrün durchsichtig, wenn groß ganz schwarz erscheinen. Angesäuerte Lösungen geben dagegen federartig gestreifte zackige Tafeln, bei nicht zu großer Dicke rothbraun durchscheinend. Ueber ihren ausgezeichneten Dichroismus s. *a. a. O.* 42. — Sehr leicht in reinem Wasser löslich mit anfangs grünlichblauer, dann bald rein lasurblauer, bei längerem Stehen violetter Farbe. Beim Erwärmen wird die Farbe sogleich violett, bei längerem Kochen entweicht Ammoniak unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. Verdünnte Säuren, wässriger Weingeist, conc. Schwefelsäure lösen ebenfalls leicht. Aus letzterer Lösung fällt wenig Salzsäure grüne Nadeln, welche beide Säuren enthalten, viel Salzsäure fällt das ursprüngliche Salz. Erwärmte salzs. Lösungen scheiden bald Purpureochlorid ab, so auch Lösungen in Ammoniak nach dem Uebersättigen mit Salzsäure. Jedoch zeigen salzs. Lösungen beim Eindampfen grüne, in conc. Salzsäure nur ganz allmählich lösliche Ränder. — Durch Erhitzen im Vacuum werden 1,99 Proc. Stickstoff frei (Rechn. für $3(6NH^3,Co^2Cl^6) = 6CoCl^2 + 6NH^4Cl + 10NH^3 + 2N$ 2,15 Proc.). Fr. Rose.

	Im Vacuum.		Fr. Rose. Grüne Krystalle.		Braune Schuppen.
6 N	84	17,91	17,99		17,98
22 H	22	4,69	5,12		
2 Co	118	25,16	25,12	25,19	25,14
6 Cl	213	45,42	45,23	45,25	45,16
2 O	32	6,82			
$6NH^3,Co^2Cl^6,2H^2O$	469	100,00			

Erst bei langem Trocknen bei 130 bis 140° verliert das Salz 7,45 Proc. Wasser (Rechn. 7,68). Fr. Rose.

b. $8NH^3,Co^2Cl^6,2H^2O$. *Praseokobaltchlorid.* Fr. Rose. — Von Gibbs u. Genth beobachtet bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Ammoniak auf frisch bereitetes Kobaltoxydhydrat und nachherigem Kochen des Ganzen mit Salzsäure. — Die Filtrate fast aller Niederschläge, welche direct durch Salzsäure in der Kälte aus oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösungen gefällt werden, geben beim Sättigen mit Salmiak grüne Abscheidungen. Diese werden jedoch sehr gering, wenn die Lösungen schon viel Salmiak halten oder mehrere Tage mit sehr großem Salzsäureüberschuß standen, oder wenn durch das Zubringen der Säure erwärmt wurde. Gewöhnlich fällt eine gute Ausbeute mit der an Salz a zusammen. — In der Lösung ist schwacher Chlorgeruch bemerkbar. Ueber hierauf fußende erfolglose Versuche, das Salz durch Einwirkung von Chlor auf Purpureo- oder Luteochlorid zu gewinnen, s. *a. a. O.* 46. — Die grünen Abscheidungen halten Praseo- und Purpureochlorid. Zur Trennung wird mittelst Weingeist alle Säure und Feuchtigkeit entfernt, dann das getrocknete Pulver in 2 Maß conc. Schwefelsäure eingetragen, wo es sich langsam unter Entweichen von Chlorwasserstoff löst. Bei Anwesenheit von viel grünem Salz bleibt dieses theilweise ungelöst. Durch sehr allmählichen und tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, bis das Aufschäumen sehr schwach wird, erhält man nach 12 bis 24 Stunden einen rein grünen Niederschlag unter einer tiefrothen Flüssigkeit. Man filtrirt durch eine Bimssteinplatte, wäscht zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, bis diese nicht mehr violett oder blau, sondern schwach rosenroth abläuft, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, zuletzt mit absolutem Weingeist. Zum Reinigen wird das grüne Salz in Eiswasser gelöst, dann möglichst rasch durch wenig Salzsäure gefällt. So erhält man glänzende grüne Krystalle von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Größere Krystalle, aber selten 1 mm. lang, werden zuweilen in der ersten, durch Salzsäure in oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösungen hervorgerufenen Fällung gefunden. Abgeschiedene rundliche Körner sind dann undurchsichtig und tief saftgrün. Nadeln bleiben in der Mutterlauge rein grasgrün durchsichtig, beim Abwaschen mit verdünnter Säure oder Wasser werden sie aber matt und lauchgrün. Schwach dichroistisch. Leicht mit rein grüner Farbe in Wasser löslich. Die Lösung wird bald, besonders rasch bei erhöhter Temperatur, violett, dann rosenroth, aus dieser Lösung fällt stärkere Salzsäure hauptsächlich Purpureochlorid. Zersetzung ist auch in der Kälte nicht zu vermeiden. 2,56 g. gebrauchten 700 cbcm. Wasser von 0° zur Lösung; durch 70 cbcm. Salzsäure von 20 Proc. wurden nur 1,64 g. wieder gefällt. — Durch Kochen der wässrigen Lösung findet bald Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat unter Auftreten von Ammoniak statt. Verdünnte Salzsäure löst nur Spuren, conc. mehr; durch Erwärmen und Abkühlen der letzteren lassen sich größere Krystalle erhalten, jedoch nur mit gleichzeitiger Bildung von Purpureochlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst wenig, die rothe Färbung scheint Bildung von Purpureosalz anzudeuten; conc. giebt in der Kälte eine tiefviolette Lösung, aus welcher Salzsäure das unveränderte Salz scheidet; schwaches Erwärmen (durch Zusatz einiger Tropfen Wasser) veranlaßt gänzliche Zerstörung. Aus der rothen Lösung in Ammoniak oder Salmiak [?] läßt sich nur Purpureochlorid gewinnen. — Beim Erhitzen des trocknen Salzes im Vacuum werden, indem $3(8NH^3,Co^2Cl^6)$ zu $6CoCl^2 + 6NH^4Cl + 16NH^3 + 2N$ werden, 2,04 Proc. Stickstoff frei (Rechn. 2). — Das Salz verliert bei 100° 7,16 Proc. Wasser (2 At. = 7,16). Fr. Rose.

	Wasserfrei.		F. Rose.	
8 N	112	23,98	23,88	23,80
24 H	24	5,14	5,39	
2 Co	118	25,27	25,29	25,23
6 Cl	213	45,61	45,53	45,37
$8NH^3,Co^2Cl^6$	467	100,00	100,09	

c. $10NH^3,Co^2Cl^6$. — *α. Wasserfreies. Chlorhydrate de roseocobaltiaque*, Fremy. *Purpureokobaltchlorid*, Gibbs u. Genth. Der letztere Name auch in diesem Werke. — Von Genth (*Keller u. Tiedemann's Nordamerik. Monatsber.* 2, 8; *Chem. Centr.* 1851, 417) und Claudet (*Phil. Mag.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 361) gleichzeitig entdeckt. — 1. Schlägt sich aus einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür (oder schwefels. Kobaltoxydul) und Salmiak nach längerer Oxydation an der Luft oder mittelst Sauerstoff durch Zusatz von Salzsäure und Kochen als carminrothes Krystallpulver nieder, durch Krystallisation aus viel mit Salzsäure angesäuertem heißem Wasser zu reinigen. Genth. Claudet. — Fremy setzt die ammoniakalische Kobaltlösung 2 bis 3 Tage der Luft aus und kocht die jetzt braune Flüssigkeit mit Salmiak. — de Witt (*J. pr. Chem.* 71, 239) schmilzt Speiskobalt mit schwarzem Fluß, bis kein Arsengeruch mehr bemerkbar, löst das rückständige Co^2As in heißem Königswasser, dampft ab, verdünnt mit $^1/_4$ Maß conc. Salmiaklösung, leitet Ammoniak in das Gemisch, entfernt das sich abscheidende arsens. Eisenoxyd, läßt an der Luft stehen, bis die Lösung purpurroth geworden, sättigt mit Chlorwasserstoffgas und kocht. Beim Eindampfen auf $^1/_4$ wird noch mehr Purpureochlorid erhalten. — 2. Die abgekühlte Lösung von 5 Th. krystallisirtem Kobaltchlorür und 5 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser wird mit 22 Th. starkem Ammoniakwasser und 2 Th. Chlorkalk vermischt, das Gemisch 20 Stunden der Luft ausgesetzt und dann mit sehr überschüssiger starker Salzsäure gekocht. Die saure Mutterlauge wird als Fällungsmittel bei der nächsten Operation verwendet. Mills (*Phil. Mag.* [4] 35, 251). Ein ähnliches Verfahren wurde schon früher von Terreil (*Compt. rend.* 62, 139; *J. B.* 1866, 806), welcher übermangans. Kali oder Chlornatron anwandte, für analytische Zwecke vorgeschlagen, von Braun (*Anal. Zeitschr.* 5, 114) aber für quantitative Bestimmung des Kobalts nicht brauchbar gefunden. Daß die Lösung fast farblos erscheinen kann, rührt nach F. Rose davon her, daß die rothe Farbe des noch in erheblicher Menge gegenwärtigen Kobaltchlorürs durch die von der Salzsäure hervorgerufene blaue verdeckt wird. — 3. Man kocht salzsaures Fuscokobaltamin (III, 488) oder ein Kobalthyperoxyd-Ammoniaksalz mit Salmiak. Fremy. Bei Anwendung von Fuscosalz entsteht gleichzeitig etwas Luteochlorid. Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 23; *J. B.* 1862, 200). Braun. — Nach Fremy geben auch alle Oxy-, Luteo- und Fuscokobaltsalze durch Zersetzung mit Salzsäure Salz c. Gleichzeitig giebt Er aber an, daß die Fuscosalze mit Salzsäure Chlor entwickeln unter Bildung von Kobaltchlorür. — 4. Beim Kochen von salpeters. Roseokobaltoxyd (sehr zu empfehlen) oder salpetersaurem Xanthokobaltoxyd (III, 497) mit Salzsäure. Auch die schwefels. Salze dieser Basen geben beim Kochen mit Salzsäure Salz c, welches dann jedoch gewöhnlich schwefelsäurehaltig auffällt. Gibbs u. Genth. — 5. Eine mäßig conc. Lösung von salpeters. Kobaltoxydul wird mit starker Ammoniakflüssigkeit vermischt, kurze Zeit stark geschüttelt, bis die Flüssigkeit klar und dunkelbraun geworden ist und nach Zusatz von etwas reinem Indigblau 30 bis 40 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Ammoniaks gekocht. Die violettrothe oder durch Stehen an der Luft weinroth gewordenen Flüssigkeit scheidet beim Uebersättigen mit conc. Salzsäure Purpureokobaltchlorid aus. Hierbei erfolgt durch Vermittlung des Indigos, welcher den Wasserstoff aufnimmt, Wasserzersetzung, und das Kobaltoxydul wird auf Kosten des Wassers oxydirt. C. D. Braun (*Ann. Pharm.* 142, 54; *J. B.* 1867, 295). — 6. Das salzsaure Fuscokobaltamin Fremy's

mit Luteokobaltchlorid und Ammoniak in einem Rohr eingeschmolzen und mehrere Tage im Sandbade erhitzt, bildet Salz c und Kobaltoxydhydrat, letzteres als Zersetzungsproduct des frei gewordenen Roseokobaltoxyds: $3(8NH^3,Co^2OCl^4) + 2(12NH^3,Co^2Cl^6) + 2NH^3 = 4(10NH^3,Co^2Cl^6) + 10NH^3,Co^2O^3$. Braun. — 7. Durch Sättigen von Roseo- oder Purpureokobaltoxydhydrat mit Salzsäure und Verdunsten erhält man immer das wasserfreie Salz c. Schiff. — 8. Salz c, β geht in wässriger Lösung bei Gegenwart irgend eines anderen Chlorides bald in c, α über. Bei allen Oxydationsversuchen mit conc. Flüssigkeiten beginnt daher die Ausscheidung von α, sobald fast alles Ammoniak verflüchtigt ist. Geuther. — 9. Beim Kochen des jodschwefels. Roseokobaltoxyds (III, 474) mit Salzsäure und Salmiak. Krok. — Tetragonale Krystalle. Am vorherrschenden P bilden die beiden Prismen ∞P und ∞P∞ Abstumpfungen der Mittelkanten und Mittelecken. — P : P = *114°8′ (Mittelkante); P : P = 107°12′ (Polkante). Ist also isomorph mit schwefels. Roseokobaltoxyd. Dana (*Sill. Am. J.* [2] 23, 261). — Pfirsichblüthroth bis schwarz, carminroth durchscheinend, Genth; rubinroth, Claudet; violettroth, Fremy, bis purpurn, dichroistisch. Gibbs u. Genth. Spec. Gew. 1,802 bei 23°. Gibbs u. Genth. In kaltem Wasser unlöslich, Fremy; löst sich in 244 Th. Wasser von 15°,5, leichter in heißem, dem es eine tiefrothe (violettrothe, Gibbs u. Genth) Farbe ertheilt. Claudet. 1 Th. löst sich bei 10°,2 in 287, bei 11°,5 in 255 Th. Wasser. F. Rose. In mit Salzsäure angesäuertem oder mit Salmiak versetztem Wasser vollkommen unlöslich. Fremy. Löst sich unzersetzt in mit einigen Tropfen Salz- oder Essigsäure angesäuertem Wasser. Gibbs u. Genth. Die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt, wodurch sich ein brauner Niederschlag bildet, wahrscheinlich von Kobaltoxydoxydulhydrat, Claudet, Gibbs u. Genth, mit etwas Stickstoffkobalt (vergl. III, 458), Claudet; auch Alkalien zersetzen, letztere (sowie Barythydrat, Claudet) entwickeln jedoch erst beim Kochen Ammoniak. Fremy. Salzsäure, Genth, Claudet, gesättigte Lösungen von Salmiak oder Kochsalz, sowie Weingeist schlagen das Salz aus der wässrigen Lösung nieder. Claudet. Salpetersäure löst in der Hitze (indem sich das Chlorid theilweis in salpeters. Salz verwandelt, Claudet), conc. Salz- und Schwefelsäure zersetzen beim Kochen, Genth, Salzsäure jedoch erst nach sehr langer Zeit. Gibbs u. Genth. — Bei Rothgluth entstehen Ammoniak, Salmiak und Kobaltchlorür, Claudet; außerdem wenig freier Stickstoff: $3(10NH^3,Co^2Cl^6) = 6CoCl^2 + 6NH^4Cl + 22NH^3 + 2N$, Rogojski (*J. pr. Chem.* 56, 502), Fremy, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom 1,92 Proc. Stickstoff (Rechn. 1,86), Künzel, beim Erhitzen im Vacuum 1,84 Proc. F. Rose. Nach Fremy wird auch Wasser gebildet, während das Salz nach Gregory (*Ann. Pharm.* 87, 125) und allen späteren Angaben sauerstofffrei ist; außerdem entsteht metallisches Kobalt. Gibbs u. Genth. Im offenen Tiegel erhitzt, läßt es lavendelblaue Schuppen von Kobaltchlorür, bisweilen auch metallisches Kobalt, und wenn der Luftzutritt stärker war, eisenschwarze Oktaeder von Kobaltoxydoxydul. Gibbs u. Genth. — Bei 200 bis 300° scheinen sich ammoniakärmere Producte zu bilden, nicht vom unzersetzten Chlorid zu trennen. Braun (*Anal. Zeitschr.* 6, 346). Vergl. DD (III, 478). Beim Glühen im Wasserstoffstrome bleibt reines Kobalt. Fremy. — Salpetrige Dämpfe verwandeln Purpureokobaltchlorid in salpetersaures Xanthokobaltoxyd (III, 497). Wässrige schweflige Säure giebt einen dunkel orangebraunen Niederschlag, im Ueberschuß und beim Kochen erzeugt sie Kobaltoxydulsalz. Schwefelsäure erzeugt unter Umständen saures schwefels. Purpureokobaltoxyd. Bei längerem Kochen mit Zink erleidet die saure Lösung des Chlorids keine Reduction, auch Ameisen- und Oxalsäure reduciren nicht. Zinnchlorür erzeugt ein

Doppelsalz. So auch die Chloride von Platin, Palladium, Quecksilber, Zinn, Zink und verschiedenen anderen Metallen. GIBBS u. GENTH. Das durch Zersetzung mit Silbersalzen erzeugte Chlorsilber löst sich (reichlich, GIBBS u. GENTH) in überschüssigem Chlorid (unter Bildung eines Doppelsalzes, GIBBS u. GENTH) und fällt erst nach längerem Kochen vollständig nieder. FREMY. Die beiden letzten Chloratome werden erst durch Kochen mit salpeters. Silberoxyd vollständig abgeschieden. KROK. Ferrocyankalium erzeugt in der reinen Lösung einen gelblichen, bald chokoladebraun werdenden Niederschlag, Ferridcyankalium fällt sie schön hell orangeroth und krystallisch (der Niederschlag ist mit dem aus Roseosalzen erzeugten identisch), Kobaltidcyankalium schön roth und krystallisch; oxals. Ammoniak fällt schön purpurrothe Nadeln von $^3/_2$-gesättigtem oxals. Purpureokobaltoxyd; pyrophosphors. Natron lila, im Ueberschuß des Fällungsmittels leicht löslich (vergl. III, 464); neutrales chroms. Kali ziegelroth; saures chromsaures Kali orangegelbe Schuppen; Goldchlorid fällt das unzersetzte Chlorid; Wasserstoffplatinchlorid erzeugt zimmtbraune Krystallschuppen, GIBBS u. GENTH, einen röthlichgelben seidenartigen Niederschlag, CLAUDET. Schwefelwasserstoff fällt das Kobalt als Zweifach-Schwefelkobalt, CLAUDET, Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag, GIBBS u. GENTH, Quecksilberchlorid fällt rothe, CLAUDET, rosenrothe, leicht zersetzbare Nadeln, Zinnchlorid pfirsichblüthrothe seidenglänzende Nadeln, molybdäns. Ammoniak einen blaß pfirsichblüthrothen Niederschlag, pikrins. Ammoniak einen schön gelben, GIBBS u. GENTH, kohlens. Alkalien, CLAUDET, auch Jod- und Bromkalium fällen nicht. GIBBS u. GENTH. — Natriumamalgam entwickelt aus der wässrigen Lösung Wasserstoff, scheidet Quecksilber ab, und entfärbt die Flüssigkeit. Festes Purpureochlorid mit Zink und ziemlich viel Salzsäure zusammengebracht erzeugt Wärme, heftige Gasentwicklung und Abscheidung von schwammigem Kobalt. BRAUN. Ueber gleichzeitig gebildete Producte s. BRAUN (*Ann. Pharm.* 142, 62).

						Gibbs u. Genth.		
			GENTH.	CLAUDET.	FREMY.	Mittel.	F. ROSE.	KROK.
10 N	140	27,97		27,50	26,2	28,01		33,42 (N + H)
30 H	30	5,98	5,16	6,37	6,4	6,11		
2 Co	118	23,55	23,22	23,60	22,6	23,56	23,53	23,95
6 Cl	213	42,50	42,49	41,95	40,9	42,43		42,28
$10NH^3,Co^2Cl^6$	501	100,00		99,42	96,1	100,11		99,65

GENTH gab ursprünglich die Formel $6NH^4Cl,Co^2O^3$; CLAUDET nahm die Formel $N^{10}H^{32}Co^2Cl^6$ an, da er die Stickstoffentwicklung bei der Zersetzung übersah. FREMY nahm in dem Salz (von obiger Zusammensetzung) 1 At. H^2O an. Durch die Untersuchungen von ROGOJSKI, GREGORY, KÜNZEL, GIBBS u. GENTH wurde obige Zusammensetzung festgestellt.

β. Gewässertes. Chlorid of Roseocobalt. GIBBS u. GENTH. — 1. Durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung an der Luft oder mittelst Sauerstoff und Fällung mit conc. Salzsäure unter Verhütung jeder Temperaturerhöhung, Vermischen des Niederschlags mit eiskaltem Wasser, Pressen und Trocknen bei möglichst niedriger Temperatur. Zusatz von Salmiak ist nicht nöthig. Die zuerst braune, dann roth werdende Flüssigkeit scheidet wechselnde Mengen von Kobaltoxydhydrat ab, durch Filtriren zu trennen, $6CoCl^2 + 20NH^3 + 3O = 2(10NH^3,Co^2Cl^6) + Co^2O^3$; auch hält sie bisweilen, namentlich bei erhöhter Temperatur, bedeutende Mengen von *α*. GIBBS u. GENTH. — 2. Durch

Zusatz von kalter starker Salzsäure zu einer oxydirten ammoniakalischen Lösung von schwefels. oder salpeters. Kobaltoxydul. So wird das Salz schwierig rein erhalten. GIBBS u. GENTH. — 3. Man löst 5 g. krystallisirtes Kobaltchlorür in Wasser, verdünnt die kalte Lösung auf 90 cbcm., vermischt sie schnell mit 27,5 cbcm. starkem Ammoniakwasser und 2,5 g. übermangans. Kali, in 100 cbcm. Wasser gelöst, läßt das Gemisch 24 Stunden an der Luft stehen, filtrirt von ausgeschiedenem Manganoxyd, neutralisirt mit gewöhnlicher, mit 2 Maß Wasser verdünnter Salzsäure und fällt mit einem Gemisch von 3 Maß starker Salzsäure und 1 Maß Weingeist, wäscht mit der Fällungsflüssigkeit, dann mit Weingeist und trocknet an der Luft. MILLS. — 4. Man löst reines Purpureochlorid in Ammoniak und übersättigt bei niedriger Temperatur und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit Salzsäure. GEUTHER (*Lehrb. d. Chemie*, Jena 1870, 442). F. ROSE setzt zu kochendem Wasser das gleiche Volum 10-proc. Ammoniaks und schüttelt mit diesem Gemisch feingepulvertes Salz *α*. Das abgekühlte Filtrat wird tropfenweise zu dem gleichen Volum rauchender Salzsäure gebracht; nach 2 bis 3 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit rauchender Salzsäure, dann mit Weingeist gewaschen. So hält das Salz kaum Spuren von Luteochlorid. — 5. Man leitet längere Zeit Chlor in die Lösung des jodschwefels. Roseokobaltoxyds (V, a) und fügt dann einen großen Ueberschuß von Salzsäure hinzu. KROK. — Erscheint meist als ziegelrothes, auch unter dem Mikroskop undeutlich krystallisches Pulver. Läßt sich schwierig durch freiwilliges Verdunsten der Lösung in eiskaltem Wasser reinigen. Dichroistisch. Löslich in kaltem wie heißem Wasser mit dunkelrother, nicht violettrother Farbe, färbt sich vor dem Gelöstwerden lila oder purpurn. GIBBS u. GENTH. 1 Th. löst sich bei 10°,1 in 4,8 Th. Wasser. F. ROSE. Die heiße Lösung giebt beim Erkalten kleine glänzende Krystalle von *α*. Diese Veränderung erfolgt weit schneller durch Kochen der Lösung mit wenig Salzsäure; die Flüssigkeit wird aus dunkelroth violettroth und scheidet beim Erkalten reichliche Mengen von Salz *α* ab. Auch das trockne Salz verwandelt sich langsam, schneller in der Wärme in *α*. — Die neutrale Lösung zersetzt sich leicht beim Kochen unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung eines schwarzen Pulvers. GIBBS u. GENTH. — Etwas in rauchender Salzsäure löslich (die Waschflüssigkeiten halten etwa 1 g. auf 1 l.), Salzsäure von 20 Proc. löst erhebliche Mengen. Salmiak scheidet aus den ammoniakalischen Lösungen nur beim Kochen oder langen Stehen Purpureochlorid ab. Erwärmt man mit Salmiak bis zu dieser Abscheidung, läßt erkalten und fügt zum Filtrat rauchende Salzsäure, so fällt noch Roseochlorid nieder. — Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz hält 6,58 Proc. Wasser (Rechn. 6,70), welches bei 100° entweicht. Beim Erhitzen im Vacuum werden, nach der Gleichung $3(10NH^3,Co^2Cl^6,2H^2O) = 6CoCl^2 + 6NH^4Cl + 22NH^3 + 6H^2O + 2N$, 1,70 Proc. Stickstoff (Rechn. 1,74) frei. F. ROSE. — Goldchlorid fällt nach einiger Zeit einen lila- oder purpurfarbenen Niederschlag, wahrscheinlich das unveränderte Chlorid; Wasserstoffplatinchlorid fällt blaß orangeroth; Quecksilberchlorid blaß rosenroth oder fleischfarben und flockig; Ferridcyankalium schön orangerothe monoklinische Krystalle; Kobaltidcyankalium schön rothe Krystalle; Ferrocyankalium einen zimmtfarbenen, dann chokolodebraunen Niederschlag; oxals. Ammoniak kleine ziegelrothe körnige Krystalle; neutrales chroms. Kali keinen,

saures einen dunkel ziegelrothen Niederschlag; Jodkalium giebt keinen Niederschlag. Gibbs u. Genth.

			Gibbs u. Genth.	F. Rose.	Krok.
10 N	140	26,08	26,16		25,82
34 H	34	6,33	6,44		
2 Co	118	21,97	22,05	21,99	22,39
6 Cl	213	39,66	39,64		39,47
2 O	32	5,96			
$10NH^3,Co^2Cl^6,2H^2O$	537	100,00			

Das von Krok analysirte Salz war bei 100° getrocknet. Diese Angabe stimmt nicht mit der obigen von Rose, daß das Salz sein Wasser bei 100° verliert.

d. $12NH^3,Co^2Cl^6$. *Chlorhydrate de lutéocobaltiaque.* Fremy. — *Bildung.* 1. Eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür und Salmiak giebt an der Luft zuerst Salz c, β, dann c, α, zuletzt und besonders reichlich Salz d. Mills. — 2. In der Mutterlauge von dem nach (1) dargestellten Salze c, α findet sich ein orangefarbenes, rhombisches oder monoklinisches, in Salzsäure schwer lösliches Salz, welches sich durch verdünnte Salzsäure, Ammoniak und Kochen nicht leicht verändert. Genth. — 3. Bildet zuweilen in ammoniakalischen verdünnten Lösungen von Kobaltchlorür, welche lange an der Luft gestanden, große regelmäßige Oktaeder. Fremy. — 4. Entsteht neben c, α bei Einwirkung verdünnter, Fremy [vgl. Braun (*Ann. Pharm.* 138, 60)], oder conc. Salzsäure auf salzs. Fuscocobaltamin. Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 23). Braun (*a. a. O.*). — 5. Durch Erhitzen einer concentrirteren Lösung von salpeters. Xanthokobaltoxyd und der gleichen Menge Salmiak mit conc. Salzsäure entsteht sowohl c, α wie d. Bei Anwendung von ganz conc. Lösungen von salpeters. Xanthokobaltoxyd und schwefels. Ammoniak erhält man beim Erwärmen mit gewöhnlicher Salzsäure schwefelsaures Luteokobaltoxyd und Salz d, gewöhnlich auch etwas c, α. Braun. — 6. Frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat mit starker Ammoniakflüssigkeit mehrere Wochen hingestellt, liefert beim Kochen mit Salzsäure die Chloride von Purpureo-, Luteo- und Praseokobalt. Gibbs u. Genth. Erhitzt man Kobaltoxydhydrat oder Oxydoxydulhydrat c, γ oder δ (III, 439) mit viel Salmiak und starker Ammoniakflüssigkeit in verschlossenen Röhren auf 70°, so wird es fast vollständig zu Luteokobaltchlorid. Mills. — 7. Beim Kochen von c, α mit Ammoniakwasser bildet sich d, Fremy, in sehr geringer Menge. Mills. — 8. Selbst eine sehr verdünnte Lösung von Kobaltchlorür, mit überschüssigem Salmiak und starkem Ammoniakwasser versetzt, liefert auf Zusatz von festem Chlorkalk nach 18 Stunden einen deutlich gelben Niederschlag mit Salzsäure. — 9. Salz c, α mit Anilin, Pyridin oder Aethylamin unter Druck digerirt, liefert kein Substitutionsproduct von d, sondern d selbst. Mills. Vergl. Darstellung (6).

Darstellung. 1. Man versetzt eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür kalt (oder heiß, Rogojski) mit überschüssiger Salzsäure, Fremy, Rogojski, oder besser mit Salzsäure und Weingeist, Rogojski, oder mit gepulvertem Salmiak, wobei sich das Salz in kleinen gelben Krystallen abscheidet, Fremy, durch Krystallisation aus heißem Wasser zu reinigen. Häufig erhält man so c, α oder c, β und nur Spuren von d. Gibbs u. Genth. — Rogojski versetzt die oxydirte ammoniakalische Kobaltchlorürlösung mit einem Uebermaß von conc. Salzsäure, welche ein ziegelrothes Salz abscheidet, löst dieses in saurem Wasser, wobei ein braunrother Niederschlag bleibt, fällt das dunkelrothe Filtrat mit wasserfreiem Weingeist und conc. Salzsäure, löst

den gebildeten gelben Niederschlag in wenig Wasser, wo ein blaßrother Rückstand bleibt, säuert die hiervon getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an und dampft ab, wodurch sich nach und nach Salz c, α abscheidet, während die goldgelbe Flüssigkeit nach einigen Tagen rothgelbe Krystalle von d liefert. — BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 3, 470) nimmt auf 30 g. Kobaltchlorür 180 bis 120 g. Salmiak, verdünnt mit so viel Wasser oder Ammoniakwasser, daß das Gemisch nach dem Sättigen mit Ammoniak etwa 2 l. erfüllt, setzt die Flüssigkeit mehrere Wochen der Luft aus, säuert mit conc. Salzsäure stark an, kocht, filtrirt von ausgeschiedenem Salz c, α, wäscht mit heißem salzsäurehaltigem Wasser, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, um gelöst gebliebenes c, α abzuscheiden, fällt Salz d durch starken Weingeist als gelben voluminösen Niederschlag, löst in möglichst wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser und läßt krystallisiren. — 2. Man stellt nach (1) aus einem Gemisch von schwefels. Kobaltoxydul und Kobaltchlorür das schwerlösliche Chlorosulfat (III, 490) dar, welches beim Kochen mit Salzsäure und Chlorbarium eine Lösung giebt, die durch wiederholte Krystallisation das reine Chlorid liefert. GIBBS u. GENTH. Aus Kobaltchlorür und schwefels. Ammoniak konnte BRAUN bei übrigens gleichem Verfahren das Salz nicht erhalten. Dagegen empfiehlt Derselbe das nach Q, e (5) dargestellte Chlorosulfat wiederholt in heißem Wasser zu lösen, mit Salzsäure und Chlorbarium zu kochen und mit Weingeist zu fällen. — 3. Man giebt zu einer Lösung von Kobaltchlorür viel festen Salmiak, dann starkes Ammoniakwasser, schüttelt heftig, so daß sich eine braune Flüssigkeit bildet, trägt reichlich Bleihyperoxyd ein und erhitzt eine halbe Stunde zum gelinden Kochen. Das schön rothgelbe Filtrat, mit Salzsäure übersättigt, giebt nach 12 bis 48 Stunden schöne Nadeln oder ein gelbes Krystallpulver. Auch Manganhyperoxyd läßt sich bei verdünnteren Flüssigkeiten anwenden. BRAUN (*Ann. Pharm.* 142, 52). — 4. Je 15 g. Salmiak, übermangans. Kali und krystallisirtes Kobaltchlorür geben, mit 94 g. starker Ammoniakflüssigkeit in einer mit Kautschukstöpsel und einer einfachen Schraubenvorrichtung verschlossenen Sodawasserflasche wenigstens 20 Stunden auf 70° erhitzt, einen Niederschlag von Mangan- und Kobaltoxyd, Krystallwarzen und eine orangefarbene Flüssigkeit. Letztere wird in überschüssige Salzsäure gegossen, die krystallischen Warzen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und hinzugefügt, das Ganze mit 2 Maß starker Salzsäure vermischt und 24 Stunden hingestellt. Der gelbe Niederschlag ist mit wässriger Salzsäure, dann mit Weingeist zu waschen. So erhält man 71 Proc. der theoretischen Menge an reinem Chlorid; bei Anwendung von saurem chroms. Kali statt des übermangans. erhält man fast 80 Proc. — Auch 1 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür, 1 fein gepulverter Braunstein, 2 Salmiak und 4,4 starkes wässriges Ammoniak liefern bei demselben Verfahren eine reichliche Ausbeute. MILLS. — 5. Man behandelt eine starke Lösung von Kobaltchlorür mit weit mehr (mit seinem Maß Wasser verdünntem) Ammoniakwasser als zur Lösung nöthig, fügt Jod oder Brom in kleinen Antheilen hinzu, jedoch nicht so viel, daß die ganze Menge Ammoniak gesättigt wird und fällt mit viel eines Gemisches aus gleichen Maßen Salzsäure und Weingeist. Das so dargestellte Salz ist fast völlig rein. MILLS. — 6. Das Salz c, α giebt durch 18-stündige Digestion mit starkem Ammoniakwasser (von 0,887 spec. Gew. bei 12°,5) bei 60 bis 70° in verschlossenen Röhren, bei oder ohne Gegenwart von Salmiak, und nachheriges Fällen mit Salzsäure und Weingeist 90 bis 100 Proc. von d. MILLS. — 7. Man löst jodschwefels. Luteokobaltoxyd (III, 475) in salzsäurehaltigem Wasser, verdunstet im Wasserbade und fügt überschüssige conc. Salzsäure hinzu. KROK. — Nach FREMY weinrothe,

nach Rogojski rothgelbe Oktaeder; nach Dana sehr schön bräunlich-orangefarbene Krystalle. Monoklinisch von kurzsäulenförmigem Habitus. Die Krystalle haben eine große Aehnlichkeit mit denjenigen des Orthoklases. Es erscheinen in der Zone der Hauptaxe ∞P (T), $\infty P\grave{3}$ (z), $\infty P\grave{\infty}$ (M); in derjenigen der Orthodiagonale $0P$ (P), $P\infty$ (x), $2P\infty$ (y); in der Zone der Klinodiagonale außer $0P$ und $\infty P\grave{\infty}$ noch $2P\grave{\infty}$ (n); außerdem P (o) und $\frac{1}{2}P$ (g). — Die Winkelbestimmungen lassen keine große Schärfe zu. — $0P : P\infty$ = *113°16′; $P : P\infty$ = *151°55′; $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 127°32′; $\infty P\grave{3} : \infty P\grave{3}$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 68°9′; $\infty P\grave{3} : \infty P\grave{\infty}$ = 145°56′; $2P\grave{\infty} : 2P\grave{\infty}$ (oben) = 84°26′; $2P\grave{\infty} : \infty P\grave{\infty}$ = 137°48′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 123°50′; $P : \infty P\grave{\infty}$ = 118°5′; $0P : 2P\grave{\infty}$ = 84°28′; $P : \frac{1}{2}P$ = 148°21′. Durchkreuzungs- und Berührungszwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsaxe senkrecht zu $\frac{1}{2}P\infty$. Klein (*F. Rose, Unters. über ammoniak. Kobaltverbindungen*, Heidelberg 1871, 51). Dana (*Sill. Am. J.* [2] 23, 327) hatte die Krystalle irrig als rhombisch mit eigenthümlicher Hemiedrie beschrieben; wogegen auch die optischen Verhältnisse sprechen. Die Ebene der optischen Axen steht normal auf $\infty P\grave{\infty}$; die Bisectrix normal auf $0P$. — Spec. Gew. 1,7016 bei 20°. Dichroistisch. Gibbs u. Genth (*a. a. O.*). — Verändert sich in trocknem Zustande nicht bei 130°, in feuchtem werden die Krystalle beim Erhitzen blau, beim Erkalten wieder gelb. Rogojski. Löst sich langsam in kaltem Wasser, wird von heißem unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat (vergl. III, 439) zersetzt. Fremy. Löst sich sehr leicht in heißem Wasser, die Lösung wird durch Kochen dunkler, aber nicht zersetzt. Rogojski. — 1 Th. löst sich bei 10°,5 in 17,09, bei 11°,4 in 16,81, bei 12° in 16,48 Th. Wasser. F. Rose. Krystallisirt reichlich beim Erkalten. Gibbs u. Genth. Chloralkalimetalle, Gibbs u. Genth, Salz-, Schwefel- und Salpetersäure, sowie Weingeist, Rogojski, fällen das Salz unverändert. Selbst in rauchender Salzsäure nicht unerheblich löslich. F. Rose. Wird durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt, jedoch läßt sich schwierig alle Salzsäure austreiben. Wird langsam (nicht, Rogojski) durch Kochen mit Ammoniak oder Salmiak zersetzt unter Bildung eines schwarzen Kobaltoxyds, Gibbs u. Genth, leichter durch Kochen mit Alkalien. Fremy. Rogojski. Reductionsmittel wirken im Allgemeinen wie auf c, *α* und *β*, jedoch scheinen schweflige und salpetrige Säure keine analogen Verbindungen zu bilden. — Die Lösung giebt mit Jodkalium einen hellgelben Niederschlag, mit Bromkalium einen weniger schön gelben, mit Ferrocyankalium einen chamoisfarbenen, der beim Kochen schwarz wird, mit Ferridcyankalium schön gelbe, fast unlösliche Nadeln, mit Kobaltidcyankalium blaß röthlichgelbe feine Nadeln, mit Goldchlorid hellgelbe körnige Krystalle, mit Wasserstoffplatinchlorid gelbe oder orangegelbe Nadeln, mit chroms. Kali einen hellgelben, mit oxals. Ammoniak einen röthlichgelben, in Oxalsäure löslichen Niederschlag. Gesättigtes phosphors. Natron erzeugt nach kurzer Zeit einen gelben, pyrophosphors. Natron einen blaß röthlichgelben Niederschlag; pikrins. Ammoniak sehr schöne gelbe seidenglänzende Nadeln. Gibbs u. Genth. Schwefelammonium bildet einen schwarzen Niederschlag, im Ueberschuß etwas löslich. Rogojski. Alkalien und kohlens. Alkalien sind in der Kälte ohne fällende Wirkung. Gibbs u. Genth. Ueber die Anwendung zur Scheidung der Platinmetalle s. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 37, 57; *J. B.* 1864, 287), zur Erkennung der Pyrophosphorsäure s. Braun (*Anal. Zeitschr.* 3, 468; *J. B.* 1865, 699).

			Fremy.	Rogojski.	Gibbs u. Genth.	F. Rose.	Krok.
12 N	168	31,42	29,7	31,2	31,41		37,82
36 H	36	6,73	7,2	6,6	6,70		
2 Co	118	22,06	22,8	22,0	22,05	22,09	22,38
6 Cl	213	39,79	38,5	39,8	39,73		39,63
$12NH^3,Co^2Cl^6$	535	100,00	98,3	99,6	99,89		99,83

FF. *Kobaltoxychlorid-Ammoniak.* — a. $2NH^3,Co^3O^3Cl^2,5H^2O$. *Chlorhydrate de fuscocobaltiaque grenu.* Fremy. — Beim Kochen einer Lösung von Kobaltchlorür-Ammoniak, die 2 bis 3 Monate der Luft ausgesetzt war, mit Ammoniak, scheidet sich zuerst Salz EE, c, α ab; bei fortgesetztem Kochen mit einem Ueberschuß von Salmiak fällt Verbindung FF, a als krystallisches schwarzes Salz nieder. In Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich, durch Salmiak fällbar. Alkalien entwickeln schon in der Kälte Ammoniak und scheiden Kobaltoxyd aus, Säuren zersetzen, besonders beim Kochen, unter Chlorentwicklung; salpetersaures Silber scheidet erst beim Kochen Chlorsilber ab. Fremy.

			Fremy.
2 NH^3	34	8,10	7,00
3 Co	177	42,14	40,67
3 O	48	11,43	
2 Cl	71	16,90	18,07
5 H^2O	90	21,43	
$2NH^3,Co^3O^3Cl^2,5H^2O$	420	100,00	

b. $8NH^3,Co^2OCl^4,3H^2O$. *Chlorhydrate de fuscocobaltiaque.* Fremy. — Wird aus der braunen oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung beim Verdunsten im Vacuum als zähe amorphe Masse erhalten, in fester Form durch Fällen der Lösung mit Weingeist und Trocknen des Niederschlags im Vacuum. Fremy. Beim Verdunsten neben Schwefelsäure im Vacuum erhielt F. Rose dagegen feste Rinden aus Luteo- und Purpureochlorid und ein Filtrat, das mit Salzsäure schwarzes Salz FF, e, Dichrokobaltchlorid und Roseochlorid gab. Der durch Fällen der ursprünglichen Lösung mit 3 Maß absolutem Weingeist erhaltene Niederschlag war ein Gemisch von schwarzem Salz, Luteo- und Purpureochlorid. — Zersetzt sich mit siedendem Wasser und Alkalien, indem Ammoniak frei wird, mit Salzsäure unter Chlorentwicklung; beim Kochen mit Salmiak entsteht Purpureochlorid EE, c, α. Fremy. Auch mäßig conc. Salzsäure bildet als Hauptproduct dieses Purpureochlorid, aber neben dem Luteochlorid EE, d. Schiff. Verdünnte Salzsäure bildet gleichzeitig Purpureo-, Fremy, und Luteokobaltchlorid. Braun (*Ann. Pharm.* 142, 60).

			Fremy.
8 N	112	24,03	23,06
30 H	30	6,44	6,00
2 Co	118	25,32	25,65
4 O	64	13,73	
4 Cl	142	30,48	32,30
$8NH^3,Co^2OCl^4,3H^2O$	466	100,00	

c. $10NH^3,Co^2OCl^4,3H^2O$. *Normales Purpureochlorid* = $(10NH^3,Co^2).Cl^4.(OH)^2, 2H^2O$. Schiff. — Das feingepulverte schwefels. Salz Q, b, α wird mit der zur Zersetzung nöthigen Menge einer schwach ammoniakalischen Chlorbariumlösung längere Zeit unter 10° geschüttelt, worauf man den entstehenden schwefels. Baryt meist durch Schlämmen trennt, den kleine purpurrothe Blättchen des Chlorids haltenden Rückstand mit derselben Menge

Wasser von 50 bis 60° mehrmals auszieht und die Lösung auf 0° abkühlt. Gleicht in Farbe und Löslichkeit den übrigen Purpureosalzen. Die kochende wässrige Lösung zersetzt sich allmählich, weniger leicht bei Gegenwart von wenig Säure. Salzsäure bildet in der Hitze Purpureo-, kochende Salmiaklösung bildet Luteochlorid. SCHIFF.

			SCHIFF.
10 NH^3	170	34,0	
2 Co	118	23,6	23,60
4 Cl	142	28,4	29,10
2 HO	34	6,8	
2 H^2O	36	7,2	7,05
$10NH^3,CoOCl^4,3H^2O$	500	100,0	

Zwei Atome Wasser gehen bei 100° fort. SCHIFF. — Die Analyse stimmt eben so gut mit der Formel $6NH^3,CoCl^2,H^2O$. BRAUN (*Ann. Pharm.* 138, 118). Die Zersetzungen erklären sich jedoch schwierig bei letzterer Zusammensetzung. S. M. J.

d. *Chlorhydrate d'oxycobaltiaque.* — Ist in der durch Oxydation des Kobaltchlorür-Ammoniaks an der Luft entstehenden braunen Lösung enthalten, da sie beim Kochen Sauerstoff entwickelt; auch wird das Salz aus dieser Lösung durch Sättigen mit Salmiak in kleinen gelben Prismen abgeschieden. Diese halten zwar eine gewisse Menge Luteochlorid, aber entwickeln mit Wasser augenblicklich Sauerstoff. FREMY.

e. *Schwarzes Salz.* F. ROSE. — Scheidet sich bei allen in der Kälte stattfindenden Fällungen oxydirter ammoniakalischer Kobaltlösungen mittelst Salzsäure zugleich mit den anderen Chloriden aus. Langes Stehen der ammoniakfreien oder längeres Erhitzen der ammoniakhaltigen Lösungen zerstört dasselbe allmählich. In mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser sehr schwer löslich, daher dadurch von den anderen Chloriden, außer von größeren Mengen Purpureochlorid, zu trennen. — Zur Darstellung wird die fast ganz ammoniakfreie Lösung schwach angesäuert, nach Verlauf einer Stunde (während welcher Zeit von den übrigen Salzen noch keine Spur ausfällt, wenn nicht viel Salmiak zugegen) vom abgeschiedenen Purpureochlorid abfiltrirt und in das gleiche Volum mit Eis gekühlter rauchender Salzsäure getropft. Nach dem Behandeln des abgetropften Niederschlages mit kaltem Wasser ist dieses durch absoluten Weingeist zu verdrängen, weil bei Einwirkung des Wassers Purpureochlorid gebildet wird. — Mikroskopische grauviolette durchscheinende Krystalle von bald mehr prismatischer, bald mehr schief oktaedrischer Form. Im polarisirten Licht bei paralleler Stellung der Nicol'schen Prismen blau, bei gekreuzter gelbbraun. — Durch Trocknen im Vacuum oder bei 100° wird schwer ein constantes Gewicht erhalten, da das schwarze Salz sehr hygroskopisch ist; höhere Temperatur zersetzt, indem das Salz bei 120° grünlich, bei 150° blaugrau wird und dann mit Wasser viel Kobaltoxydhydrat abscheidet. — In kaltem Wasser mit nelkenbrauner Farbe wenig löslich, die Lösung ist anfangs neutral, färbt sich jedoch bald roth und zeigt dann saure Reaction durch Bildung von Purpureochlorid. 1 Th. bedarf beinahe 400 Th. Wasser von 3° zur Lösung. — Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich zunächst eine saure tiefrothe Lösung, dann wird schwacher Geruch nach Chlorstickstoff bemerkbar und Kobaltoxydhydrat abgeschieden, während die Reaction alkalisch wird. Verdünnte Salzsäure zersetzt in der Wärme unter Chlorentwicklung, beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit wenig Purpureochlorid ab, Salmiak und Kobaltchlorür bleiben gelöst. Starke Salzsäure verändert das feste Salz kaum, färbt sich jedoch beim Kochen schwach blau. Salpetersäure zersetzt in der Wärme vollständig unter Entwicklung von salpetriger Säure. Verdünnte Schwefelsäure löst in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher Salzsäure wieder schwarzes Salz fällt, jedoch wird ein großer Theil desselben zersetzt. Kalte conc. Schwefelsäure löst unter starker Salzsäureentwicklung zur braunschwarzen Flüssigkeit, aus welcher viel Salzsäure das Salz unverändert scheidet. Ammoniak löst bei gelindem Erwärmen leicht, Salzsäure fällt selbst nach längerer Zeit aus der Lösung wieder schwarzes Salz, doch neben viel Purpureochlorid. — Beim Erhitzen im Vacuum werden 2,18 bis 2,58 Proc. Stickstoff, 0,43 bis 0,57 Proc. Sauerstoff und Spuren von Wasserstoff frei. F. ROSE.

			Oder:			F. Rose. a.	b.	c.	d.	e.
9 Co	531	28,46	9 Co	531	28,19	28,45	28,48	28,36	28,55	28,44
22 Cl	781	41,85	22 Cl	781	41,46	41,82	41,84	41,25		41,69
O	16	0,86	2 O	32	1,70					
32 N	448	24,01	32 N	448	23,78		23,33	23,53		23,11
90 H	90	4,82	92 H	92	4,87		5,53		5,53	5,49
	1866	100,00		1884	100,00					

a war direct erhalten, bei 100° getrocknet; b mehrere Tage mit conc. Salzsäure digerirt, dann mit Weingeist gewaschen und im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet; c in Wasser von 3° gelöst, durch Salzsäure gefällt und von gebildetem Purpureochlorid getrennt; d war wie c behandelt, aber bei 100° im trocknen Luftstrome getrocknet; e war durch Fällung aus ammoniakalischer Lösung erhalten. — Die Formel $14NH^3,Co^2Cl^6,Co^2OCl^4$ fordert 27,93 Proc. Co, 42,01 Cl, 1,89 O, 23,20 N, 4,97 H, und daß beim Erhitzen im Vacuum 2,2 Proc. N frei werden. S. M. J.

GG. *Phosphorsaures Kobaltoxyd-Ammoniak und Kobaltchlorid-Ammoniak.* — Beim Verdunsten der Mutterlauge von phosphorsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak, K, b, an der Luft setzten sich schöne goldglänzende sechsseitige Blättchen ab, die wieder verschwanden, während schön braungelbe Krystalle sich bildeten. Rhombisch, von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe kommen vor ∞P = *90°12′ und $\infty P\breve{\infty}$; außerdem erscheinen das basische Pinakoid, das Makrodoma $P\bar{\infty}$ und das Brachydoma $\frac{1}{2}P\breve{\infty}$. — $P\bar{\infty} : 0P$ = *115°23′5; $\frac{1}{2}P\breve{\infty} : 0P$ = 133°23′. Strüver (*Braun, Ammon. Kobaltverb.* 1862, 42). — In kaltem wie heißem Wasser leicht löslich. Läßt beim Erhitzen unter Entweichen von viel Wasser und Salmiak ein dunkelblaues phosphors. Kobaltoxydul. Hält Luteochlorid und phosphorsaures Luteokobaltoxyd. Braun.

HH. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $Cl^4.(10NH^3,Co^2).O^2.SO^2$? — Man leitet Chlor in die Lösung des jodschwefels. Roseokobaltoxyds nur bis das Jod ausgeschieden ist, und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. Undeutliche krystallische Masse von nicht homogenem Aussehen, daher vielleicht ein Gemisch von Purpureochlorid und -Sulfat. — Hält (bei 100° getrocknet) 31,69 Proc. NH^3, 22,48 Co, 26,91 Cl, 19,00 SO^4 (Rechn. für obige Formel 32,32, 22,43, 27,00, 18,25). Krok.

b. $Cl^2.(12NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2$. — *Chlorosulfate de dicobaltinamine*, Rogojski. *Sulphato-Chlorid of Luteocobalt*, Gibbs u. Genth. *Luteokoboltiakkloridsulfat*, Krok. — 1. Durch Zersetzung des gelösten Luteochlorids mit festem schwefelsaurem Silberoxyd in der Kälte und Verdunsten des Filtrats neben Schwefelsäure erhält man schöne rothgelbe rectanguläre Prismen. Rogojski. — 2. Nach Gibbs u. Genth sind schwefels. Luteokobaltoxyd und Luteochlorid isomorph, krystallisiren nach allen Verhältnissen zusammen und lassen sich durch Krystallisation nicht trennen. Verschiedene Producte hielten 16,96, 17,21 und 21,47 Proc. Co (Rechn. 20,17). Schiff erhielt aus gleichen Atomen der beiden Salze zweierlei Krystalle, hirsenkorngroße tiefrothgelbe, welche gepulvert, mit kaltem Wasser gewaschen und ausgepreßt, kaum noch Schwefelsäure hielten, und kleinere sattgelbe, welche nach der gleichen Behandlung 13,38 Proc. Cl und 27,91 SO^4 hielten, keiner einfachen Formel entsprechend. Aus verdünnter Schwefelsäure, dann aus wenig Wasser umkrystallisirt, lieferten letztere bis auf letztem Tropfen orangefarbene glänzende Krystalle von obiger Formel (s. die Analyse). Diese zersetzen sich beim Kochen mit einer größeren Wassermenge und scheiden beim Erkalten ein rothbraunes, nur noch wenig Schwefelsäure haltendes Chlorid aus. Solches fand Krok nicht bei dem nach (3) dargestellten; auch läßt sich nach Ihm die Form weder mit der des Chlorids, noch mit der des Sulfats verwechseln. Dasselbe Salz wird durch Kochen von schwefelsaurem Purpureokobaltoxyd (Q, b, *α*) mit Salmiak erhalten. Schiff. — 3. Man leitet einen raschen Chlorstrom durch die Lösung der entsprechenden Jodverbindung (III, 475), wodurch die Lösung allmählich aus hellgelb dunkelroth wird, und durch Verdunsten wohlausgebildete rothgelbe, meist

zolllange quadratische Prismen, zuweilen auch Quadratoktaeder liefert. Das Jod scheidet sich erst beim Stehen allmählich ab. KROK. — Das nach (3) dargestellte Salz hält etwa 15 Proc. Wasser (6 At. = 15,58), welches allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. Bei 100° ist es wasserfrei und hellgelb. — Saures chroms. Kali fällt die heiße Lösung nicht, beim Erkalten erscheinen hellgelbe Blätter. Neutrales chromsaures Kali giebt unter denselben Umständen quadratische Prismen mit oktaedrischer Abstumpfung. ²/₃-gesättigtes phosphorsaures Natron liefert beim Schütteln einen gelben krystallischen, oxals. Ammoniak sogleich einen ebensolchen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit völlig farblos wird. Kieselflußsäure erzeugt sogleich einen gelben, in heißem Wasser unlöslichen, Wasserstoffplatinchlorid und Quecksilberchlorid bilden gelbe krystallische Niederschläge. Chlorzink erzeugt keine Fällung; wird aber eine conc. Chlorzinklösung zu der conc. heißen Salzlösung gesetzt, so erstarrt das Ganze zu einer Masse von dünnen Nadeln, welche in Wasser gelöst bei freiwilligem Verdunsten das Luteosalz für sich, beim Verdampfen im Wasserbade das Doppelsalz wieder abscheiden. Durch salpeters. Baryt und Brombarium werden entsprechende salpeters. und Bromverbindungen nicht gebildet, Jodbarium bildet Luteojodid und Luteochlorid. KROK.

			ROGOJSKI.	SCHIFF.	KROK (Mittel).
12 NH^3	204	34,87			34,45
2 Co	118	20,17		19,64	20,54
2 Cl	71	12,14	11,8	12,09	12,04
2 SO^4	192	32,82	31,8	31,60	32,71
$Cl^2.(12NH^3,Co^2).O^4.(SO^2)^2$	585	100,00			99,74

Das von KROK analysirte Salz war bei 100° getrocknet. Nach SCHIFF hält es noch 1 At. H^2O (vergl. oben).

II. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Roseokoboltiakkloridsulfatammoniumsulfat.* KROK. — Man leitet Chlor in die mit schwefels. Ammoniak versetzte Lösung des jodschwefels. Salzes (III, 475), wobei sich das Jod sehr leicht abscheidet; durch freiwilliges Verdunsten des Filtrats werden große Quadratoktaeder erhalten. — Vortheilhaft läßt sich die ursprüngliche Lösung verwenden, aus welcher das jodschwefels. Luteokobaltoxyd und durch freiwilliges Verdunsten des Ammoniaks ein großer Theil des entsprechenden Roseosalzes abgeschieden ist (vergl. V). Hält die Lösung Nickel, so krystallisirt zuerst schwefelsaures Ammonium-Nickeloxydul, dann Salz II. — Leicht in Wasser löslich, durch Kochen nicht zersetzbar. Saures und neutrales chroms. Kali, ²/₃-gesättigtes phosphors. Natron und oxals. Ammoniak sind ohne fällende Wirkung; Ferro- und Ferridcyankalium trüben die Lösung ohne eigentliche Fällung. Beim Kochen mit Salmiak und Salzsäure bildet sich Purpureochlorid. KROK.

	Bei 100°.		KROK.
12 NH^3	204	24,96	25,05
3 H	3	0,37	
2 Co	118	14,46	14,56
4 SO^4	384	47,04	46,85
Cl	35,5	4,35	4,55
4 H^2O	72	8,82	
$Cl.(10NH^3,Co^2).\{(O.SO^2.O.NH^4)^2; O.SO^2.O.H; O^2.SO^2\},4H^2O$	816,5	100,00	

KK. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit jodsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak. Luteokoboltiakkloridjodat.* KROK. — Man leitet in die Lösung des jodschwefels. Luteokobaltoxyds (III, 475) Chlor, bis die zuerst dunkelrothe Farbe der gebildeten Chlorverbindung schwach gelb geworden ist, und verdunstet im Wasserbade. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, sehr lange dünne Nadeln ab, im Aussehen von den übrigen Luteosalzen ganz verschieden. Nur die Hälfte des jodschwefels. Salzes läßt sich so in jods. Doppelsalz verwandeln; die andere Hälfte bleibt als chlorschwefels. Salz HH, b in Lösung und krystallisirt nach dem jods. Salz. Bei Zusatz einer hinreichenden Menge von Jod läßt sich alles in jods. Doppelsalz verwandeln. Die Zersetzungen sind [wenn $\overset{VI}{R} = (12NH^3,Co^2)$]:
$2J^2.\overset{VI}{R}.O^4.(SO^2)^2 + Cl^{24} + 11H^2O = Cl^4.\overset{VI}{R}.O^2.J^4O^9 + Cl^2.R.\overset{VI}{O}^4.(SO^2)^2 + 18HCl + 2H^2.O^2.SO^2$
und: $Cl^2.\overset{VI}{R}.O^4.(SO^2)^2 + J^4 + Cl^{20} + 11H^2O = Cl^4.\overset{VI}{R}.O^2.J^4O^9 + 18HCl + 2H^2.O^2.SO^2$.
— In heißem Wasser mit saurer Reaction löslich. Nach dem Kochen mit starken Säuren krystallisirt die Jodsäure. — Neutrales chromsaures Kali fällt lange gelbe Nadeln; saures chromsaures Kali einen gelben krystallischen Niederschlag; so auch Kieselflußsäure; Ferrocyankalium fällt einen grüngelben krystallischen, Ferridcyankalium einen gelben, aus Nadeln bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt Luteokobalt-Quecksilberchlorid. ²/₃-gesättigtes phosphors. Natron, oxals. Ammoniak und Wasserstoffplatinchlorid sind ohne fällende Wirkung. Beim Kochen mit Kali wird das Salz unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt. Salpetersaures Silberoxyd scheidet ein Gemenge von Chlorsilber und jods. Silberoxyd ab. KROK.

	Bei 100°.		KROK (Mittel).
12 NH^3	204	17,50	17,39
2 Co	118	10,12	10,85
4 J	508	43,57	42,37
11 O	176	15,09	14,59
4 Cl	142	12,17	11,79
H^2O	18	1,55	
$Cl^4.(12NH^3,Co^2).O^2.J^4O^9,H^2O$	1166	100,00	

LL. *Ammoniumkobaltfluorür.* — Blaßrothe, wenig in Wasser lösliche Krystallkörner. BERZELIUS.

MM. *Salpetrigsaures Ammonium-Kobaltoxyd.* — Salpetrige Dämpfe in eine saure Lösung von Kobaltoxydul und Ammoniak geleitet, erzeugen ein schön krystallisches Salz, wahrscheinlich dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali von FISCHER entsprechend. GIBBS u. GENTH. — a. $Co^2O^3.3(NH^4)^2O,6N^2O^3,3H^2O$. — Man bringt überschüssiges salpetrigsaures Ammoniak zu einer durch Essigsäure schwach angesäuerten Kobaltchlorürlösung, wobei starkes Aufbrausen, wahrscheinlich von Stickstoff, eintritt. Sehr viel starke Essigsäure entwickelt salpetrige Dämpfe. Gelbe mikroskopische Würfel, mit einer Lösung von essigs. Kali, dann mit Weingeist zu waschen. In kaltem Wasser etwas mit gelber Farbe löslich. Die Lösung wird nicht gefällt durch vorsichtig zugesetztes kohlens. Ammoniak und nicht durch Kali. Erst nach langem Stehen wird die mit Kali versetzte Lösung dunkler und setzt dann einen grünlichen, später bräunlich werdenden Niederschlag ab. Die wässrige Lösung wird beim Kochen hellröthlich und hält dann ein Kobaltoxydulsalz; conc. Schwefelsäure entwickelt salpetrige Säure, Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren wirken nicht. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 405; *J. B.* 1866, 247).

			Erdmann.	Oder:		Erdmann.	Sadtler.
2 CoO	150	18,38	18,70	Co^2O^3	166	20,7	20,55
3 $(NH^4)^2O$	156	19,11	18,30	3 $(NH^4)^2O$	156	18,30	
6 N^2O^3	456	55,89		6 N^2O^3	456		
3 H^2O	54	6,62	6,06	3 H^2O	54	6,06	
	816	100,00			832		
$2[Co.O^2.(NO)^2],6(NH^4.O.NO),2(H.O.NO),2H^2O$				$Co^2.O^6.(NO)^6,6(NH^4.O.NO),3H^2O$			

Beide Berechnungen sind nach Erdmann. Das Salz ist nach Ihm keine Verbindung des Kobaltoxyduls oder Oxyds in gewöhnlichem Sinne. — Braun (*Anal. Zeitschr.* 7, 335) betrachtet das Salz als ein Gemenge zweier Verbindungen: $3(Co^2.O^6.[NO]^6$, $8[NH^4.O.NO],3H^2O)$ und $2[Co^2.O^6.(NO)^6,2(NH^4.O.NO),2H^2O]$. Vergl. das entsprechende Kalisalz. — Sadtler (*Sill. Am. J.* [2] 49, 199) giebt die Formel $Co^2.O^6.(NO)^6,6[(NH^4).O.NO],2H^2O$.

b. $Co^2.O^3.2(NH^4)O,5N^2O^3,2H^2O$. — Aus verdünnteren Lösungen (sonst wie a) erhielt Sadtler ein Salz mit 24,09 Proc. Co (Rechn. 24,20).

NN. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $6NH^3,Co^2O^3,3N^2O^3$. *Salpetrigsaures Triamin-Kobaltoxyd.* Erdmann. — Versetzt man Kobaltchlorürlösung mit einem Ueberschuß einer Mischung von salpetrigs. Kali und Aetzammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft dunkel und setzt allmählich hell bräunlichgelbe blättrige Krystalle ab, mit kaltem Wasser zu waschen. Schwer löslich in kaltem Wasser, lösen sie sich ziemlich leicht in siedendem und scheiden sich beim Erkalten als glänzende tiefgelbe flache Nadeln oder Blättchen wieder aus. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich die Lösung und scheidet Kobaltoxydhydrat ab, namentlich bei Gegenwart von freiem Kali. Auf die feste Substanz wirkt Kalilauge nicht in der Kälte; auf die kalte Lösung sind kohlens. Ammoniak und Aetzkali ohne Wirkung. Erdmann. — b. $10NH^3,Co^2O^3,3N^2O^3$. — Wird Purpureokobaltchlorid (III, 481) mit salpetersaurem [salpetrigs.?] Silber behandelt, so erhält man eine braune orangefarbene Lösung, die beim Verdunsten Oktaeder liefert. Gibbs (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 43). — Ein Gemisch von 1 At. Purpureokobaltchlorid mit 6 At. salpetrigs. Kali und etwas Wasser einige Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, setzt allmählich gelbbraune Krystalle ab. Beim Oeffnen des Rohrs ist Ammoniakgeruch bemerkbar. Werden auf 1 At. Chlorid 2 At. salpetrigsaures Kali angewendet, so erscheinen dunkelbraune Krystalle. Braun (*Ammoniak. Kobaltverbind.* 33). — Wird die mit salpetrigs. Kali und Essigsäure versetzte Lösung von Purpureochlorid längere Zeit gekocht, so färbt sie sich schließlich gelb und giebt chlorfreie gelbe Krystalle, welche 18,48 Proc. Co und 25,71 NH^3 halten (Rechn. für $[10NH^3,Co^2].O^6.(NO)^6,5H^2O$: 18,06 und 26). Krok.

		a.	Erdmann.
6 NH^3	102	20,48	20,34
Co^2O^3	166	33,74	33,55
3 N^2O^3	228	45,78	
$6NH^3,Co^2O^3,3N^2O^3$	496	100,00	

OO. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd. Salpetrigsaures Diaminkobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd.* Erdmann. — Aus einer neutralen Kobaltchlorürlösung, die mit neutralem salpetrigs. Ammoniak versetzt ist, krystallisiren erst bei freiwilligem Verdunsten an der Luft braune Krystalle. Aus etwas saurer Lösung setzt sich zuerst MM ab, dann NN. Rhombisch, von prismatischem Habitus, isomorph mit dem entsprechenden Kalisalz. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P = *118°35′, in der Zone der Brachydiagonale die Domen 2P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, $^1/_2$P$\breve{\infty}$ und das basische Pinakoid. Die Pyramide P ist nur halbflächig vorhanden. — P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = *82°40′; ∞P : P = 155°38′; 0P : P = 114°15′; $^1/_2$P$\breve{\infty}$: 0P = 150°26′; 2P$\breve{\infty}$: $^1/_2$P$\breve{\infty}$ = 143°17′; 2P$\breve{\infty}$: 2P$\breve{\infty}$ (Mittelkante) = 132°31′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 10′ ab. Werther (*J. pr. Chem.* 97, 410). —

Die Lösung entwickelt mit Kali in der Kälte Ammoniak, erst beim Erhitzen tritt braune Fällung ein; salpeters. Silberoxyd erzeugt eine gelbe, entsprechende Silberverbindung, welche Silber statt Ammonium hält. ERDMANN.

			ERDMANN.
6 NH^3	102	17,29	16,9
Co^2O^3	166	28,14	27,5
$4N^2O^3$	304	51,52	
H^2O	18	3,05	
$(4NH^3,Co^2).O^6.(NO)^6,2[(NH^4).O.NO]$	590	100,00	

PP. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd.* — a. $10NH^3,2Co^2O^3.6N^2O^3,H^2O$. — Aus dem entsprechenden gelben Natronsalze und Purpureokobaltchlorid. Weit weniger löslich als b. Mikroskopische, gelbe, schön ausgebildete monoklinische Prismen mit der basischen Endfläche, oder kleine Krystallsterne mehr von der Farbe der Roseokobaltsalze. Hält 33,18 Proc. Co^2O^3 (Rechn. 34,02). SADTLER (*Sill. Am. J.* [2] 49, 198). — b. $12NH^3,2Co^2O^3,6N^2O^3,H^2O$. — Wie a, aber aus Luteokobaltchlorid. Gelb, krystallisch, in kaltem Wasser fast unlöslich. SADTLER.

	b.		SADTLER.
12 NH^3	204	20,20	19,91
2 Co^2O^3	332	32,87	33,04
6 N^2O^3	456	45,15	44,50
H^2O	18	1,78	2,37
$12NH^3,Co).O^6.(NO)^6,Co^2.O^6.(NO)^6,H^2O$	1010	100,00	99,82

Ein von SADTLER aus einem Xanthokobaltsalz in gleicher Weise dargestelltes gelbes, eigenthümlich schalig-krystallisches Salz scheint die Zusammensetzung von a zu haben.

Doppelsalze von salpetrigsauren und anderen Kobaltoxyd-Ammoniaksalzen. — Es sind besonders zwei Gruppen bekannt. — a. Die *Xanthokobaltsalze* von GIBBS u. GENTH, als Roseosalze zu betrachten, in welchen $^1/_3$ der Säure salpetrige Säure ist. SCHIFF. BRAUN. GIBBS. Vergl. besonders BRAUN (*Ann. Pharm.* 132, 33). Sie bilden sich, wenn das aus Salpetersäure und Stärke entwickelte Gas in ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen oder in neutrale, saure oder ammoniakalische Lösungen von Roseo- oder Purpureokobaltsalzen geleitet wird. Dabei entwickelt sich reichlich kohlens. Ammoniak, die Flüssigkeit wird dunkel rothbraun und setzt beim Erkalten krystallische Xanthokobaltsalze ab. Diese sind dunkel sherryfarben oder braungelb, sie sind löslicher sowohl in kaltem wie heißem Wasser, als die entsprechenden Roseo-, Purpureo- oder Luteokobaltsalze. Beim Kochen, bisweilen bei weit niedrigerer Temperatur, zersetzen sie sich unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung eines schwarzen oder braunen Pulvers. Mineralsäuren, auch Essigsäure verhindern selbst bei geringer Menge diese Zersetzung, aber erstere rufen eine andere hervor, bei welchen sich Stickoxyd entwickelt, während Purpureosalz gebildet wird. Die trocknen Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe und nachher von Ammoniak, während ein schwarzes Pulver bleibt. GIBBS u. GENTH. Vgl. übrigens besonders salpeters. Xanthokobaltoxyd (III, 497). — b. Die *Flavokobaltsalze* von GIBBS, als Roseosalze zu betrachten, in welchen $^2/_3$ der Säure salpetrige Säure ist. — Das Chlorid wird aus Purpureokobaltchlorid und einer mit wenig Essigsäure versetzten Lösung von salpetrigs. Kali erzeugt. Durch Wechselzersetzung mit Silbersalzen erhält man andere Salze. Sie sind krystallisch,

tief orangefarben, leicht löslich in heißem Wasser, geben flockige Niederschläge mit den Cyanalkalimetallen und mit salpeters. Platin-, Kobalt-, Nickeloxydul und Kadmiumoxyd, durch welche Salze das salpeters. Xanthokobaltoxyd nicht gefällt wird. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 43).

QQ. *Salpetrig- und schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. *Sulfate of Xanthocobalt.* GIBBS u. GENTH. — Man leitet in eine ammoniakalische Kobaltvitriollösung salpetrige Dämpfe und fügt von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzu, um die Lösung stark alkalisch zu halten. Wenn die Lösung dunkel braungelb geworden, setzt das Filtrat bei freiwilligem Verdunsten viel braungelbe Krystalle ab, durch Krystallisation aus heißem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser zu reinigen. Am besten eignet sich ein schneller Gasstrom. Es bildet sich gleichzeitig reichlich salpetrigsaures Ammoniak. Bisweilen erhält man nicht schwefelsaures, sondern salpetersaures Xanthokobaltoxyd. — Dünne schön braungelbe, wahrscheinlich orthorhombische Tafeln, welche sich beim Erhitzen wie das Chlorid zersetzen. Ziemlich löslich in heißem, weit weniger in kaltem Wasser. In der Hitze zersetzt sich die neutrale Lösung schnell (vergl. Xanthokobaltsalze). Starke Schwefelsäure löst das Salz zu einem rothen Oel, aus welchem sich wenig Stickoxyd, bei Zusatz von Wasser reichlich Stickoxyd und wahrscheinlich auch salpetrige Säure entwickelt. Es bleibt schwefels. Ammonium-Kobaltoxydul, gewöhnlich mit etwas saurem schwefels. Purpureokobaltoxyd. Selbst sehr verdünnte Schwefelsäure zersetzt beim Kochen; bei längerem Kochen mit Salzsäure erzeugen sich Purpureokobaltchlorid, freie Schwefelsäure und Stickoxyd. — Wässrige schweflige Säure löst ohne Zersetzung, außer beim Kochen, wo unter Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickoxydul) schwefels. Ammoniumkobaltoxydul gebildet wird. — Beim Kochen mit Harnstoff zersetzt das Salz sich unter Entwicklung eines farblosen Gases. — Die Reactionen sind die des Chlorids. GIBBS u. GENTH. — Eine verdünnte Lösung mit conc. Ammoniakflüssigkeit versetzt und mehrere Tage in gelinder Wärme digerirt, hält außer unzersetztem Xanthosalz auch schwefels. Roseo- und Luteokobaltoxyd. BRAUN (*Ann. Pharm.* 142, 61).

			GIBBS u. GENTH.
12 N	168	29,37	29,44
30 H	30	5,25	5,62
2 Co	118	20,63	20,69
2 SO^3	160	27,97	27,91
6 O	96	16,78	
$[10NH^3,Co^2].O^6.(SO^2)^2.(NO)^2$	572	100,00	

b. $[10NH^3,Co].O^6.(SO^2).(NO)^4$. *Schwefelsaures Flavokobaltoxyd.* GIBBS. — Tief orangefarben, krystallisch, leicht in heißem Wasser löslich. GIBBS.

RR. *Kobaltchlorid-Ammoniak und salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. *Chlorid of Xanthocobalt.* GIBBS u. GENTH. — Aus dem schwefels. Salze und Chlorbarium. Nach Abscheidung des schwefels. Baryts und Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhält man beim Abdampfen in gelinder Hitze große braungelbe Krystalle. — Bei Einwirkung salpetriger Dämpfe auf eine ammoniakalische Chlorkobaltlösung erhält man zwar reichlich braungelbe Krystalle, aber von salpeters. Xanthokobaltoxyd, mit einer geringen Menge eines anderen Salzes, wahrscheinlich des Chlorids einer neuen Base. — Die Krystalle sind gewöhnlich wohl ausgebildet und irisiren schön. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Die Lösung zersetzt sich beim Kochen theilweise, wenn ganz neutral schon bei niedrigerer Temperatur. Beim Kochen entwickelt sie

Ammoniak und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab. In der Kälte ist das Salz schwer löslich. Salzsäure und Chloralkalimetalle fällen es in der Kälte unzersetzt. Selbst verdünnte Säuren zersetzen es leicht und vollständig beim Kochen; bei Anwendung von sehr überschüssiger Salzsäure werden Purpureokobaltchlorid, Stickoxyd und nebenbei Chlor erzeugt. Schwefel- und Salpetersäure erzeugen Kobaltoxydul- oder Kobaltoxydulammoniaksalze, Oxalsäure bildet beim Kochen oxals. Kobaltoxydul und oxals. Ammoniak. Selbst starke Essigsäure zersetzt beim Kochen theilweise. Alkalien zersetzen leicht in der Hitze unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines schwarzen Niederschlags. Das trockne Chlorid entwickelt unter Rothglühhitze zuerst reichlich rothe Dämpfe, dann Ammoniak und läßt schwarzes Kobaltoxydoxydul. Reducirende Körper zersetzen unter Umständen die Lösung völlig unter Bildung von Kobaltoxydul- und Ammoniaksalzen. Schwefelwasserstoff fällt Schwefel und Schwefelkobalt, während Stickstoff entweicht, Schwefelammonium und Chlorammonium gelöst bleiben. Gibbs u. Genth.

			Gibbs u. Genth.
12 N	168	32,18	31,90
30 H	30	5,75	6,17
2 Co	118	22,61	22,32
4 Cl	142	27,20	27,08
4 O	64	12,26	
$Cl^4.[10NH^3,Co^2].O^2(NO)^2$	522	100,00	

b. $Cl^2.[10NH^3,Co^2].O^4.(NO)^4$. *Flavokobaltchlorid.* Gibbs. — Man trägt eine heiße Purpureokobaltchloridlösung in eine mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Lösung von salpetrigs. Natron und erhält beim Erkalten tief orangefarbene, in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle. Diese bilden mit saurem salpetersaurem Silberoxyd salpetersaures Xanthokobaltoxyd: $Cl^2[10NH^3,Co^2].O^4.(NO)^4 + 4Ag.O.NO^2 = [10NH^3,Co^2].O^6.(NO)^2(NO^2)^4 + 2AgCl + 2Ag.O.NO$; mit oxals. Ammoniak in gleicher Weise oxals. Xanthokobaltoxyd und salpetrigs. Ammoniak; mit Ferridcyankalium Ferridcyanxanthokobalt und salpetrigs. Ammoniak. Mit den Chloriden von Gold, Platin, Zinn, Quecksilber und anderen Metallen bildet sie schön krystallische Doppelsalze; mit Cyanalkalimetallen, salpeters. Platin-, Kobalt-, Nickel- und Kadmiumoxyd flockige Niederschläge. Gibbs.

c. $Cl.(10NH^3,Co^2).O^5.(NO)^5,3H^2O$. — Nach b erhielt Krok eine gelblichrothe Flüssigkeit und rothe Krystalle, ziemlich groß, aber mit abgerundeten Ecken. — Die Lösung wird durch Wasserstoffplatinchlorid sogleich gelbroth krystallisch gefällt, durch saures und neutrales chroms. Kali gelb. Ferro- und Ferridcyankalium trüben die Lösung; Quecksilberchlorid, ²/₃-gesättigtes phosphors. Natron und oxals. Ammoniak fällen nicht. Krok.

	Bei 100°.		Krok (Mittel).
10 NH^3	170	27,98	27,50
2 Co	118	19,43	19,90
Cl	35,5	5,84	5,78
5 NO^2	230	37,86	
3 H^2O	54	8,89	
$Cl.(10NH^3,Co^2).O^5.(NO)^5,3H^2O$	607,5	100,00	

d. $Cl^3.(10NH^3,Co^2).O^3.(NO)^3,(10NH^3,Co^2).O^6.(NO)^6$. — Durch Einwirkung von salpetrigs. Natron auf saures schwefels. Purpureokobaltoxyd (III, 470) bei Gegenwart von etwas Salzsäure. — Schöne granatrothe, in Wasser leicht lösliche Oktaeder, welche unverändert umkrystallisirt werden können. Gibbs (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 791). Wahrscheinlich durch Druckfehler steht in der Formel NO^3 statt NO^2. S. M. J.

SS. *Salpetrig-salpetersaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — Die gemischten Lösungen von 1 At. salpeters. Kobaltoxydul, 4 salpetrigs. Kali, 4 Salmiak und überschüssigem Ammoniak bilden eine dunkel braungelbe Flüssigkeit, die nach einigen Tagen dunkelbraune glänzende Krystalle liefert, welche ausgepreßt 21,34 Proc. Co und 5,05 H halten (Rechn. für $HO.[10NH^3,Co^2].O^5.(NO^2)^2,(NO)^3$ = 20,81 und 5,46; für $14NH^3,2Co^2O^3,3N^2O^5,N^2O^3,6H^2O$ = 21,57 und 4,93). BRAUN. — a. *Nitrate of Xanthocobalt.* GIBBS u. GENTH. — 1. Wie das schwefels. Salz, nur wendet man salpeters. Kobaltoxydul an. Die Reinigung wird durch Anwendung von reinem salpeters. Kobaltoxydul und reinem Ammoniak sehr erleichtert. GIBBS u. GENTH. BRAUN löst salpeters. Kobaltoxydul in möglichst wenig Wasser, fügt weingeistiges Ammoniak im Ueberschuß zu, kühlt ab und leitet salpetrige Dämpfe ein. Der flockige gelbe Niederschlag wird mit Weingeist einige Mal gewaschen und aus möglichst wenig heißem Wasser krystallisirt. — 2. Beim Einleiten salpetriger Dämpfe in neutrale, saure oder alkalische Lösungen der schwefels., salzs. oder salpeters. Salze von Roseo- oder Purpureokobalt, am besten unter Zusatz von Ammoniak, bis das Ganze hell orangegelb wird. Die Mutterlauge von den abgeschiedenen Krystallen hält nur wenig salpeters. Xanthosalz und fast nur Ammoniaksalze. GIBBS u. GENTH. — Fügt man zu gepulvertem Roseokobaltchlorid weingeistiges Ammoniak, so bleibt beim Einleiten salpetriger Dämpfe das Roseosalz unverändert, während sich Salpetrigsäureäther bildet. BRAUN. — Kleine glänzende schön braungelbe tetragonale Pyramiden. P : P (Seitenkanten) = 100°45′ und 101°15′. Dichroistisch. GIBBS u. GENTH. — Zersetzt sich nicht bei 100°, BRAUN, bei höherer Temperatur bleibt unter Entwicklung rother Dämpfe schwarzes Oxyd. — Löst sich kaum in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines schweren schwarzen Pulvers und Entwicklung von Ammoniak. Kalte Salzsäure fällt aus der Lösung röthlichgelben Niederschlag, das trockne Salz entwickelt beim Kochen mit Salzsäure rothe Dämpfe und bildet Purpureokobaltsalz. Kochen mit Salpetersäure erzeugt etwas salpeters. Roseokobaltoxyd, kalte Salpetersäure fällt das Salz unverändert. Bei langem Kochen mit Essigsäure wird das Salz völlig reducirt, die erhaltene Lösung hält keine Kobaltammoniakbasen; auch kochende Oxalsäure reducirt zu oxals. Kobaltoxydul. — Aus der Lösung fällt Ferrocyankalium schöne orangerothe Krystalle, chroms. Kali schön hellgelben Niederschlag, dichroms. Kali schön orangerothe, oxalsaures Ammoniak voluminöse blaßgelbe, pikrins. Ammoniak schön hellgelbe Nadeln, Quecksilberchlorid röthlichgelbe Schuppen, Zinnchlorür nach kurzer Zeit körnige gelbe Krystalle, Wasserstoffplatinchlorid einen orangegelben Niederschlag, Goldchlorid nach Zusatz von Salzsäure langsam gelbe Nadeln. Kohlens. Alkalien, orthophosphors. und pyrophosphors. Natron, Jod- und Bromkalium, Ferrid- und Kobaltidcyankalium fällen nicht. GIBBS u. GENTH. — Giebt beim Kochen mit wenig überschüssigem Cyankalium eine farblose Lösung, die nach Zusatz von wenig Kobaltchlorür, so daß das entstandene Cyankobalt sich im überschüssigen Cyankalium löst, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, prächtig orangerosafarbenes Nitrocyankobalt abscheidet. BRAUN. — Die gesättigte wässrige Lösung wird durch Natriumamalgam nach einiger Zeit unter Ammoniakentwicklung entfärbt. BRAUN.

			GIBBS u. GENTH.	BRAUN.
16 N	224	35,67	35,50	
30 H	30	4,78	5,11	
2 Co	118	18,78	18,74	18,75
16 O	256	40,77		
$[10NH^3,Co^2].O^6.(NO^2)^4(NO)^2$	628	100,00		

Außerdem fand BRAUN (*Ann. Pharm.* 132, 38) 20,29 Proc. wirksamen Sauerstoff (Rechn. 20,30) und stellte dadurch, so wie durch ähnliche Analysen anderer Xanthosalze die Zusammensetzung derselben fest.

b. $[10NH^3,Co^2].O^6.(NO^2)^2(NO)^4$. *Salpetersaures Flavokobaltoxyd.* GIBBS. — Krystallisch, tief orangefarben, in heißem Wasser leicht löslich. Zeigt dieselben Reactionen wie RR, b. GIBBS.

TT. *Salpetersaures Kobaltoxydul-Ammoniak.* — Durch Versetzen des (überschüssige Säure haltenden? GMELIN) salpetersauren Kobaltoxyduls mit Ammoniak. Luftbeständige rosenrothe Würfel und Trichter von urinösem Geschmack, welche sich im glühenden Tiegel wie salpeters. Ammoniak entzünden. THÉNARD (*Scher. J.* 10, 426). — Eine conc. Lösung von salpeters. Kobaltoxydul, unter Luftabschluß mit Ammoniak versetzt, giebt zuerst grünes oder blaues basisches Salz, welches sich dann zu einer weinrothen Flüssigkeit löst. Diese scheidet fast augenblicklich rosenrothe Krystalle ab, die an der Luft braun werden; daher man mit Ammoniak auswäscht, schnell zwischen Papier und darauf im Vacuum trocknet. Zerfällt mit Wasser in grünes basisches Salz und Ammoniak, welches dann das grüne Salz zu einer an der Luft braun werdenden Flüssigkeit löst. Giebt mit Alkalien Ammoniak und Kobaltoxydulhydrat. Läßt in der Hitze unter heftiger Zersetzung Kobaltoxydoxydul. FREMY.

			FREMY.
8 N	112	34,89	36,1
22 H	22	6,85	6,9
Co	59	18,38	19,1
8 O	128	39,88	
$6NH^3,CoO,N^2O^5,2H^2O$	321	100,00	

Das Salz hält 31,6 Proc. Ammoniak (Rechn. 31,78). FREMY.

UU. *Salpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $5NH^3,Co^2O^3,N^2O^5,2H^2O$. *Azotate de fuscocobaltiaque.* FREMY. — 1. Man verdampft die Lösung von TT an der Luft zur Trockne, löst in Wasser und fällt mit Weingeist. — 2. Man zersetzt VV mit Wasser und fällt die braune Flüssigkeit, die an der Luft sich bildet, mit Weingeist. — Braun, unkrystallisirbar. Zersetzt sich beim Erhitzen schon vor dem Rothglühen mit Verpuffung. FREMY. — b. $8NH^3,Co^2O^3,2N^2O^5,3H^2O$. — *Azotate de fuscocobaltiaque grenu.* FREMY. — Man sättigt eine Lösung von salpeters. Kobaltoxydulammoniak, die 2 bis 3 Monate an der Luft gestanden hat, mit salpeters. Ammoniak und erhitzt zum Kochen, wodurch sich braune Körner abscheiden von den allgemeinen Eigenschaften der Fuscosalze (vergl. E). FREMY.

	a.		FREMY.
7 N	98	24,81	22,20
19 H	19	4,81	4,90
2 Co	118	29,87	28,15
10 O	160	40,51	
$5NH^3,Co^2O^3,N^2O^5,2H^2O$	395	100,00	

	b.		FREMY.
12 N	168	29,37	30,5
30 H	30	5,24	4,4
2 Co	118	20,63	19,7
16 O	256	44,76	
$8NH^3,Co^2O^3,2N^2O^5,3H^2O$	572	100,00	

Außerdem fand FREMY in a 20,1 und 21,3 Proc. (Rechn. 21,52), in b 23,7 und 25,7 Proc. Ammoniak (Rechn. 23,77).

c. $20NH^3.2Co^2O^3,5N^2O^5$. *Basisch-salpetersaures Pentaminkobaltsesquioxyd.* KÜNZEL. — Vermischt man eine Lösung von salpeters. Kobaltoxydul in Ammoniak, welche an der Luft dunkel olivenbraun geworden, mit einer Lösung von salpeters. Ammoniak, so wird sie intensiv gelb und scheidet einen krystallischen gelben, sehr lockeren Niederschlag ab. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, wird durch Kochen mit Wasser langsam zersetzt. Löslich in kalter conc. Salpetersäure; heiße conc. Schwefelsäure entwickelt salpetrige Säure, während die Flüssigkeit intensiv purpurroth wird. Kali entwickelt Ammoniak und fällt braunes Oxyd. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich unter lebhafter Verpuffung. KÜNZEL.

			KÜNZEL.
20 NH^3	340	28,05	26,77
4 Co	236	19,47	19,50
10 N	140	11,55	11,69
31 O	496	40,93	
$20NH^3,2Co^2O^3,5N^2O^5$	1212	100,00	

GEUTHER und BRAUN nehmen in der Verbindung noch 1 At. H^2O an, indem Sie dieselbe als $HO.[10NH^3,Co^2].O^5.(NO^2)^5$ betrachten.

d. $10NH^3,Co^2O^3,3N^2O^5$. — *α. Wasserfreies. Azotate de roseocobaltiaque.* FREMY. — 1. Aus dem wasserfreien Chlorid und salpeters. Silberoxyd. GENTH. FREMY. — Nach GIBBS u. GENTH ist diese Darstellungsweise nicht vortheilhaft, weil das Purpureokobaltchlorid Chlorsilber löst. Schon GENTH bemerkt von den so erhaltenen monoklinischen flächenreichen purpur- bis kirschrothen Krystallen, daß sie vielleicht ein Doppelsalz mit salpeters. Silberoxyd seien. — 2. Ammoniakalische Lösungen von salpeters. Kobaltoxydul werden einige Tage der Luft ausgesetzt, dann im Vacuum verdampft. Die kleinen schön rosenrothen Krystalle sind mit kaltem Wasser zu waschen. FREMY. Gewöhnlich bilden sich während der Oxydation gleichzeitig salpeters. Luteokobaltoxyd und salpeters. Kobalthyperoxyd-Ammoniak. Gegenwart von salpeters. Ammoniak befördert die Oxydation, ist aber nicht nothwendig. Die dunkelrothe Lösung giebt mit kalter Salpetersäure einen ziegelrothen Niederschlag von *β*, beim Kochen mit (salpeters. Ammoniak, FREMY, oder) Salpetersäure scheidet sie schön violettrothes Salz *α* ab, meist mit ein wenig salpeters. Luteokobaltoxyd. Durch Lösen in Wasser mit wenig Ammoniak und freiwilliges Verdunsten erhält man große Krystalle. GIBBS u. GENTH. — 3. Durch Zersetzen von salpeters. Kobalthyperoxyd-Ammoniak mit Salpetersäure. Hierbei entwickelt sich langsam Sauerstoff. FREMY. — 4. Aus dem schwefels. Roseokobaltoxyd (III, 469) und salpeters. Baryt. GIBBS u. GENTH. — Rothe, je nach der Größe verschieden gefärbte Krystalle. Tetragonal, die Krystallformen erinnern meistens an Zirkon. Combinationen von P mit den beiden Prismen ∞P und ∞P∞; P∞ stumpft die Polkanten von P, die ditetragonale Pyramide 3P3 die Combinationskanten zwischen P und ∞P∞ ab. Einmal wurde eine Form beobachtet, welche nur aus P und dem hemiedrisch als Tritopyramide erscheinenden 3P3 bestand, wobei letzteres vorwaltete. P : P (Mittelkante) = 82°40'. DANA (*Sill. Am. J.* [2] 23, 250). Dichroistisch. GIBBS u. GENTH. In kaltem Wasser kaum löslich, FREMY, jedoch reichlicher als das schwefels. Salz; löslicher in heißem Wasser, die nicht saure Lösung erleidet schnelle Zersetzung, GIBBS u. GENTH; kochendes Wasser zersetzt unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxyd. FREMY. In Lösung bleiben salpeters. Ammoniak und wenig salpeters. Luteokobaltoxyd. GIBBS u. GENTH. Verpufft beim Erhitzen, FREMY, unter Entwicklung rother Dämpfe und Hinterlassung eines schwarzen Oxyds. GIBBS u. GENTH. — Ammoniak löst das Salz mit schöner Pur-

purfarbe. Gewöhnlich krystallisirt es unverändert aus den Lösungen, zuweilen erhält man Salz β. Salpetrige Dämpfe verwandeln das in Ammoniak gelöste Salz in salpeters. Xanthokobaltoxyd. Wässrige schweflige Säure giebt zuerst eine orangefarbene Verbindung, die schweflige Säure hält, dann reducirt sie völlig zu salpeters. und schwefels. Kobaltoxydul und salpeters. Ammoniak. GIBBS u. GENTH.

			FREMY.	GIBBS u. GENTH. Mittel.
16 N	224	33,93	32,6	34,01
30 H	30	4,55	4,7	4,60
2 Co	118	17,87	18,5	17,88
18 O	288	43,65		
$[10NH^3,Co^2].O^6.(NO^2)^6$	660	100,00		

Außerdem fand FREMY 25,3 und 26,6 Proc. Ammoniak (Rechn. 25). — Das Salz ist nach GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790) ein Purpureosalz.

β. *Gewässertes.* — 1. Man läßt die nach α (2) erhaltene, von salpeters. Luteokobaltoxyd abfiltrirte Flüssigkeit freiwillig verdunsten, löst das Salz in Wasser, versetzt mit wenig Salpetersäure und läßt wieder freiwillig verdunsten. So erhält man große Krystalle, mit dunkelrothen krystallischen Krusten, wahrscheinlich von demselben Salze. — 2. Man fällt die nach (1) erhaltene Flüssigkeit mit kalter überschüssiger Salpetersäure. Ziegelrother Niederschlag. Besonders bei Gegenwart von salpeters. Ammoniak scheint sich zuerst Salz β zu bilden. GIBBS u. GENTH. — 3. Man erwärmt das jodschwefelsaure Roseosalz (III, 474) mit überschüssiger Salpetersäure, wobei β sich als ziegelrothes, in Salpetersäure unlösliches Pulver abscheidet. KROK. Monoklinisch, die Flächen in der Zone der Orthodiagonale stark ausgedehnt. In ihr finden sich $P\infty$, $\infty P\infty$, $-P\infty$; an den Enden der Orthodiagonale steht $\infty P\grave{\infty}$ rechtwinklig gegen die genannten Flächen; ∞P ist sehr untergeordnet. — $\infty P : \infty P = 103^\circ$; $P\infty =: \infty P\infty = 136^\circ$; $-P\infty : P\infty = 140^\circ 30'$; $P\infty : -P\infty = 96^\circ 30'$. DANA (*Sill. Am. J.* [2], 23, 252). — Verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in α. Ziemlich löslich, selbst in kaltem Wasser. Die heiße neutrale Lösung zersetzt sich leicht unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung eines schwarzen Pulvers. Einige Tropfen Salpetersäure verhindern die Zersetzung. — Die Lösung wird nicht durch Jodkalium gefällt. Pyrophosphors. Natron giebt einen dunkel rosenrothen Niederschlag, löslich im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer rothen Flüssigkeit, die in einigen Minuten zu einer Masse schön rosenrother Nadeln erstarrt. Der durch Quecksilberchlorid erzeugte Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure, die Lösung giebt beim Stehen kleine bräunlichrothe Krystallkörner. GIBBS u. GENTH.

			GIBBS u. GENTH.		KROK (3).	
16 N	224	32,18	32,30	31,92		
34 H	34	4,89				
2 Co	118	16,95	17,05	17,09	17,19	17,51
20 O	320	45,98				
$[10NH^3,Co^2].O^6.(NO^2)^6,2H^2O$	696	100,00				

In anderen Proben desselben Salzes fanden GIBBS u. GENTH 17,82, 17,86, 17,92, 18,06 Proc. Co, dem Salz α entsprechend. — Das von KROK analysirte war bei 100° getrocknet und hielt 24,3 Proc. NH^3 (Rechn. 24,42).

γ. $10NH^3,Co^2O^5,2N^2O^5,6H^2O$. — Die wässrige, mit viel salpeters. Ammoniak versetzte Lösung von α scheidet bei freiwilligem Verdunsten schön purpurrothe Krystallschuppen ab, welche durch Wasser zersetzt wer-

den, durch Kochen mit Salzsäure eine purpurrothe Flüssigkeit geben, die Purpureochlorid zu halten scheint. GIBBS u. GENTH. Die Schuppen sind ein Purpureosalz von obiger Zusammensetzung. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790). Wahrscheinlich durch einen Druckfehler steht a. a. O. die Formel $10NH^3Co^2.O.(NO^3)^2$, $6H^2O$. S. M. J.

e. $12NH^3,Co^2O^3,3N^2O^5$. *Azotate de lutéocobaltiaque.* FREMY. — 1. Durch Einwirkung der Luft auf verdünnte Lösungen von salpeters. Kobaltoxydul-Ammoniak. Conc. Lösungen geben zuerst salpeters. Kobalthyperoxyd-Ammoniak, am zweiten Tage ein Gemisch von diesem und Salz e, nach 3 bis 4 Tagen fast reines Salz e, durch Krystallisation aus heißem Wasser zu reinigen. FREMY. Die Mutterlauge hält Salz d, α. GIBBS u. GENTH. — 2. Durch Zersetzung von salpeters. Kobalthyperoxyd-Ammoniak mit Wasser. FREMY. — 3. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids mit salpeters. Silberoxyd, ROGOJSKI, oder aus dem schwefels. Salz mit salpeters. Baryt. GIBBS u. GENTH. — 4. Durch Abdampfen des Chlorids (III, 485) mit Salpetersäure. Daher aus den Kobaltchlorür und Salmiak haltenden Rückständen der Bereitung der Kobaltammoniakchloride durch Verflüchtigen der Salzsäure und Eindampfen mit Salpetersäure zu gewinnen. F. ROSE. KROK. Umgekehrt wird auch aus dem salpeters. Salz durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure reines Chlorid gebildet. KROK. Musivgoldähnliche Tafeln, FREMY, orangegelbe Nadeln. ROGOJSKI. Tetragonal. Combinationen von 0P, P, 3P, $^3/_2P\infty$. — P : P = 110° 21′ (Mittelkante), 0P : P = 124° 48′, 3P : 3P (Mittelkante) = 153° 50′ : 0P : $^3/_2P\infty$ = 123° 6′ (berechnet) : $^3/_2P\infty$: $^3/_2P\infty$ (Mittelk.) = 113°48′ (ber.). KLEIN (*F. Rose, Ammoniak. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, 51). Aeltere Beobachtungen von DANA (*Sill. Am. J.* [2] 23, 338) weichen nur äußerst unbedeutend von KLEIN's Messungen ab.

Die Krystalle sind orangeroth, gewöhnlich klein und oft sehr glänzend. Wenig löslich in kaltem Wasser, FREMY, leicht in heißem, GIBBS u. GENTH; kochendes Wasser zersetzt mit der Zeit theilweise. FREMY. Fast unlöslich in Säuren. ROGOJSKI. FREMY. Salz- und Salpetersäure schlagen das Salz aus seiner Lösung unverändert als gelbes Krystallpulver nieder, Schwefelsäure verwandelt es theilweise in schwefels. Salz. GIBBS u. GENTH. Säuren verändern es selbst in der Hitze nur dann, wenn die Temperatur die Zersetzungstemperatur der salpeters. Salze übersteigt. Kali und Ammoniak fällen die Lösung nicht in der Kälte, in der Hitze geben sie einen bräunlichblauen Niederschlag, in kalten Säuren mit gelber Farbe löslich. ROGOJSKI. Verpufft in der Hitze unter Entwicklung von rothen Dämpfen, Ammoniak und Wasser und läßt ein Kobaltoxyd. FREMY.

			FREMY.	ROGOJSKI.	GIBBS u. GENTH.	F. ROSE.	KROK.
18 N	252	36,32	35,4	36,3	37,28	36,38	
36 H	36	5,18	5,6	5,2	5,28		
2 Co	118	17,00	17,5		16,93	17,07	17,38
18 O	288	41,50					
	694	100,00					

$[12NH^3,Co^2].O^6.(NO^2)^6$

Außerdem fand ROGOJSKI 29,3, FREMY 28,7 bis 30, KROK 29,17 Proc. NH^3 (Rechn. 29,40).

VV. *Salpetersaures Kobalthyperoxyd-Ammoniak. Azotate d'oxycobaltiaque.* FREMY. — Die Lösung des völlig neutralen salpeters. Kobaltoxyduls giebt mit Ammoniak einen blauen, sich bald grünenden Niederschlag; die Flüssigkeit bräunt sich an der Luft, auch löst sich bei längerem Schütteln mit Luft der Niederschlag endlich völlig (nach WINKELBLECH nur theilweise) wieder auf. Die erhaltene klare dunkelbraune Lösung setzt in der Kälte

braune durchsichtige vierseitige Säulen ab. Hält die Kobaltlösung überschüssige Salpetersäure, so giebt sie mit Ammoniak ein klares rothes Gemisch, welches beim Schütteln mit Luft in dieselbe braune Flüssigkeit übergeht. GMELIN. — Die braunen Krystalle werden im Vacuum zuweilen oberflächlich grün. Sie lösen sich in heißem Ammoniak und scheiden sich wieder in ziemlich großen Prismen aus. An feuchter Luft zerfließen und zersetzen sie sich. In Wasser lösen sie sich nur theilweise unter Entwicklung von Sauerstoff, welcher besonders durch heißes Wasser entwickelt wird, FREMY, von 5,25 Proc. Sauerstoff, GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790), und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat; an der Luft werden sie matt und röthlich, wohl durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure. GMELIN. — Bei 200° zersetzen sie sich unter Verpuffung, entwickeln Wasser, Ammoniak und rothe Dämpfe und lassen schwarzes Kobalthyperoxyd, Co^3O^4. FREMY. — Schwefelsäure zersetzt in der Kälte, entwickelt Sauerstoff und bildet schwefels. Ammoniak und Kobaltoxydul; schweflige Säure zersetzt und wird zu Schwefelsäure; Salzsäure zersetzt in der Hitze, entwickelt Chlor und bildet Salmiak und Kobaltchlorür; Schwefelwasserstoff verursacht Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Schwefelkobalt; Oxalsäure entwickelt Sauerstoff (? KR.) und bildet oxals. Kobaltoxydul; auch Kali entwickelt in der Kälte Sauerstoff und bildet zuerst eine braune Flüssigkeit, die bei der geringsten Erwärmung Ammoniak entwickelt und Kobaltoxydhydrat abscheidet. Lösungen von Ferrocyankalium und phosphors. Alkalien entwickeln durch ihren Wassergehalt Sauerstoff und Ammoniak; Schwefelammonium fällt das Salz schwarz ohne erhebliche Ammoniakentwicklung. Weingeist und Aether sind ohne Wirkung. FREMY. — Eine saure salpeters. Kobaltoxydullösung in einer mit Sauerstoff gefüllten Röhre über Quecksilber mit Ammoniak übersättigt, wobei keine Trübung eintritt, und geschüttelt, nimmt auf 1 At. Kobalt 7,8 Th. (½ At. = 8) Sauerstoff auf. Die braune, mit Ammoniak übersättigte und mit Luft geschüttelte Lösung von salpeters. Kobaltoxydul entwickelt beim Erhitzen Stickgas und färbt sich roth, bleibt aber klar. GMELIN. Nach HESS kann sie ohne Zersetzung gekocht werden. — Sie röthet sich an freier Luft durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure, und setzt Oxydhydrat ab. Mit Kalilauge entwickelt sie bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Stickgas (Sauerstoff, FREMY) unter Abscheidung braunen Oxydhydrats. GMELIN. Nach HESS giebt sie mit Kali erst in der Hitze einen schmutzig-grünen Niederschlag, und zwar ohne Gasentwicklung. Auch nach WINKELBLECH und BEETZ entwickelt sich hierbei kein Gas. GMELIN brachte zu der in einer Röhre über Quecksilber stehenden braunen Flüssigkeit Kali und erhielt jedesmal Gasentwicklung. Mit kalter Schwefel- oder Salpetersäure entwickelt sie Sauerstoff unter blassrother Färbung. GMELIN. Nach BEETZ (*Pogg.* 61, 472) hält sie auf 8 At. NH^3 und $4N^2O^5$ 1 At. Co^2O^3.

			FREMY.			
7 N	98	32,45	29,4	29,0	31,3	
17 H	17	5,63	5,2	5,1	5,3	
Co	59	19,54	20,2	21,7	22,0	19,2
8 O	128	43,38				
$5NH^3,CoO^2,N^2O^5,H^2O$	302	100,00				

Außerdem erhielt FREMY durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure 4,8 und 5,6 Proc. Sauerstoff (Rechn. 5,3); ferner 26,8, 27, 28,5 Proc. NH^3 (Rechn. 28,14). — Nach GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790) ist das Salz $4NH^3,CoO^3,N^2O^5,2H^2O$.

Kobalt und Kalium.

A. *Kobaltoxydul-Kali.* — Das Kobaltoxydul löst sich in schmelzendem Kalihydrat zu einer blauen klaren Flüssigkeit auf, welche bei etwas längerem Erhitzen braun und fest wird, indem sich das Kobalt als Oxyd ausscheidet. Die blaue Flüssigkeit erstarrt zu einer blauen Masse. L. Gmelin.

B. *Kobaltoxyd-Kali.* — Tröpfelt man eine Kobaltlösung in kochende conc. Kalilauge, so verwandelt sich der blaue Niederschlag zuerst in rothes Hydrat und löst sich dann mit blauer Farbe. Die Lösung setzt bei der Verdünnung mit Wasser das Kobalt als Oxydulhydrat und bei Luftzutritt als Oxyd ab. Proust. Auch nach Völker (*Ann. Pharm.* 59, 34) löst Kobaltoxydul sich reichlich in conc. Kalilauge. Nach Beetz (*Pogg.* 61, 472) bleibt beim Digeriren völlig reinen Oxydulhydrats mit Kalilauge unter Wasserstoff die Kalilösung vollständig farblos, erst bei Luftzutritt wird sie intensiv blau. Bei anhaltendem Kochen der blauen Lösung oder beim Sättigen mit Kohlensäure fällt ein brauner Niederschlag. — Schwammiges Kobalt, aus Kobaltoxydul mit Stärke oder in gelinder Hitze durch Wasserstoff reducirt, bildet mit 1 Th. Aetzkali und 3 Wasser eine sattdunkelblaue Flüssigkeit, durch Asbest zu filtriren. Das rückständige Metall färbt bei gleicher Behandlung weit schwächer; Zusatz von Bariumhyperoxyd oder Einleiten von Sauerstoff vermehrt die Bildung der blauen Verbindung nicht merklich. Die blaue Lösung läßt sich ohne Zersetzung einengen; Eintrocknen zersetzt sie unter Abscheidung von schwarzem Oxyd, auch Verdünnen mit vielem Wasser entfärbt sie unter Abscheidung eines durchscheinenden, kaum gefärbten Niederschlages, der nach längerem Stehen zu dichtem Oxydulhydrat wird. Die überstehende Flüssigkeit bläut nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure Jodkaliumkleister lebhaft. Bei längerem Stehen an der Luft, in verschlossenen Gefäßen oder in zugeschmolzenen Röhren scheidet die blaue Lösung braunes Oxydhydrat unter Entfärbung ab, um so schneller, je verdünnter sie war. Auch hierbei bleibt in der entfärbten Flüssigkeit eine Jodkaliumstärke zersetzende Verbindung, wahrscheinlich Kalium- (?) oder Wasserstoffhyperoxyd gelöst. Aus der blauen Lösung fällen Säuren Kobaltoxydhydrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, Kohlensäure fällt unter Sauerstoffentwicklung kohlens. Oxydul, Salzsäure entwickelt Chlor, Zink fällt krystallische Flitter von Kobalt; Phosphor scheidet wegen Gegenwart von freiem Kalihydrat unter Phosphorwasserstoffentwicklung schwarzes Phosphorkobalt ab; aus saurer Jodkaliumlösung wird Jod abgeschieden; saure Indiglösung wird fast sogleich entfärbt, saures Ferrocyankalium in Ferridcyankalium übergeführt: schweflige Säure bewirkt, nachdem das freie Kali gesättigt ist, Trübung und Entfärbung, schließlich Bildung von schwefels. Kobaltoxydul; Chlor scheidet Oxydhydrat ab und entwickelt Sauerstoff. Beim Zerlegen durch den elektrischen Strom entwickelt die blaue Lösung am +Pol lebhaft Sauerstoff und scheidet am —Pol Kobalt ab, welches sich auf einem Kupfer—Pol als festhaftende politurfähige Schicht absetzt. Durch Einleiten von schwefliger Säure und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure fand sich, daß die blaue Lösung Kobalt und Sauerstoff im Verhältniß von 56,36 : 43,64 hält (Rechn. für CoO^3 55,14 : 44,86), daher Winkler Kobaltsäure darin annimmt. Vielfache Versuche über die zur Bildung nöthige Sauerstoffquelle (s. besonders *J. pr. Chem.* 91, 353 ff.) blieben resultatlos. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 213, 351; *J. B.* 1864, 267). — Eine ähnliche blaue Lösung wird gebildet durch Einwirkung conc. Kalilauge auf schwefligs. Kobaltoxydkali, durch anhaltendes Kochen von feuchtem Kobaltoxydhydrat mit sehr conc. Kalilauge, nicht dagegen bei vorsichtigem Schmelzen von Kobaltoxyd mit etwas wässrigem Kalihydrat und Auflösen der Schmelze in wenig Wasser. Die blaue Flüssigkeit ist eine Lösung von Kobaltoxydhydrat in Kali. W. Schultze (*Jenaische Zeitschr.* 1, 433; *J. B.* 1864, 269).

C. *Kobaltsaures Kali.* — Wird Kobaltoxydoxydul, Kobaltoxydul oder kohlens. Oxydul mit Kalihydrat an der Luft zusammengeschmolzen und die Schmelze kurze Zeit bei der Verdampfungstemperatur des Kalis erhalten, so schießen Krystalle an, durch Wasser von überschüssigem Kalihydrat zu trennen. Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 97, 211; *J. B.* 1855, 407). — Von E. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105) früher für Kobaltoxydul gehalten. — Die

Krystalle werden am besten und größten ausgebildet erhalten bei 6 bis 8 Th. Kalihydrat auf 1 kohlens. Kobaltoxydul und nicht zu lange fortgesetztem Schmelzen. Bei hinlänglichem Schmelzen wird alles Kobalt zu kobalts. Kali, das überschüssige Kali theilweise zu Hyperoxyd; bei nicht hinlänglichem scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ein Theil des Kobalts in braunen Flocken aus, durch Schlämmen zu trennen, und das Kali löst sich ohne Sauerstoffentwicklung. In ersterem Falle ist der Silbertiegel angegriffen, wodurch die Krystalle zuweilen silberhaltig werden. Schwarzenberg. — Auch beim Schmelzen mit Kali und chlors. Kali oder Salpeter entsteht dieselbe Verbindung. Bei sehr hoher Temperatur oder sehr lange fortgesetztem Schmelzen erhält man Kobaltsesquioxyd Co^2O^3, oder Mischungen desselben mit kobalts. Kali. Einmal wurde Co^3O^4 erhalten. Salpeter allein erzeugt in hoher Temperatur Co^2O^3, so auch Einleiten von Chlor in conc. Kalilauge, in der frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat vertheilt ist. Das kobalts. Kali ist zu keiner Zeit in dem schmelzenden Kali gelöst, auch findet die Ausscheidung nicht in dem Maße statt, wie sich Kaliumhyperoxyd bildet. W. Mayer (*Ann. Pharm.* 101, 266; *J. B.* 1856, 399). — Dünne sechsseitige Tafeln und andere wahrscheinlich rhombische Formen. Die Krystalle sind schwarz, metallglänzend, dem Eisenglimmer sehr ähnlich, weich, von schwarzem Strich, sie werden vom Magnet nicht angezogen, reagiren nicht alkalisch und lösen sich nicht in Wasser. Nach dem Trocknen bei 100° verlieren sie bei 200° kaum an Gewicht. Pebal (*Ann. Pharm.* 100, 262; *J. B.* 1856, 398). Die Krystalle verlieren bei 120 bis 130° etwa 1,8 Proc. Wasser, gegen 200° halten sie so viel Wasser, wie nöthig, um mit dem in ihnen enthaltenen Kali Hydrat zu bilden, sie bläuen alsdann Lackmus noch nicht, aber werden durch stärkeres Erhitzen stark alkalisch, und geben ihr Kali jetzt an Wasser ab, Schwarzenberg; es bleibt Kobaltoxydoxydul, Co^3O^4. Mayer. Anhaltendes Waschen mit kaltem Wasser; rascher Auskochen mit Wasser entzieht auch den nicht erhitzten Krystallen den größeren Theil, nicht aber sämmtliches Kali, ohne daß dabei das Verhältniß zwischen Kobalt und Sauerstoff verändert wird. Mayer. Kalte verdünnte Salzsäure wirkt nicht ein und entzieht kein Kali, conc. Salzsäure löst unter Chlorentwicklung, auch andere conc. Säuren lösen. Schwarzenberg. Beim Auswaschen oder Kochen selbst mit stark verdünnter Salpetersäure geht unter Entwicklung von Sauerstoff Kobaltoxydul in Lösung; der ungelöste Antheil bleibt bis zuletzt kalihaltig. Mayer.

					Pebal.			Mayer.		
	Bei 100°.		Schwarzenberg.		a.	b.	c.	d.	e.	f.
9 Co	531	57,75	55,55 bis	57,48	56,48	58,26	57,85	58,36	58,04	57,24
15 O	240	26,11			25,83		26,37	26,30	25,32	25,38
K^2O	94	10,27	10,62 „	13,96	14,71	11,19		10,92	10,50	9,22
3 H^2O	54	5,87	4,34 „	6,11				4,71	6,10	6,60
Silber					2,34	1,71				
$K^2O,Co^9O^{15},3H^2O$	919	100,00			100,36			100,29	99,96	98,44

	Bei 130°.		Schwarzenberg.	
9 Co	531	58,91	57,23	58,11
15 O	240	26,62		
K^2O	94	10,47	12,71	10,74
2 H^2O	36	4,00	3,46	4,77
$K^2O,Co^9O^{15},2H^2O$	901	100,00		

a, b, c, so wie d, e, f sind Producte verschiedener Darstellung. a Mittel von mehreren Analysen verhältnißmäßig großer Krystalle; b Analyse von sehr kleinen, durch anhaltendes Schmelzen erhaltenen, c von mittelgroßen, fast silberfreien; d von Krystallen, durch halbstündiges Schmelzen mit Aetzkali bei der Verdampfungstemperatur des letzteren erhalten; e war ähnlich dargestellt, aber die Masse wurde noch

3½ Stunden bei möglichst niederer Temperatur flüssig erhalten; f war mit Kali und chlors. Kali bei solcher Temperatur, daß sich überchlors. Kali bildete, dargestellt. Andere Analysen von MAYER s. a. a. O.

D. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Kali.* — Vor dem Löthrohr auf Platin löst sich Kobaltoxydul ziemlich reichlich in kohlens. Kali zu einer nach dem Erkalten schwarzen Masse. BERZELIUS. — Das Hydrat und das kohlens. Salz, nicht das geglühte Oxydul, lösen sich in conc. wässrigem kohlens. Kali mit rother Farbe, durch Erhitzen oder Verdünnen fällbar. PROUST. GMELIN. — Kobaltoxydulsalze geben mit halbgesättigtem kohlens. Kali einen rosenrothen, schwerlöslichen, kalihaltigen Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in ⁵/₂-gesättigtes kohlens. Kobaltoxydul übergeht. WINKELBLECH. — a. $K^2O,CoO,2CO^2,4H^2O$. — Aus salpeters. Kobaltoxydul und ²/₃-gesättigtem kohlens. Kali (wie bei b) bilden sich quadratischen Prismen ähnliche Krystalle. Mit dem entsprechenden Nickelsalz isomorph. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 90; *J. B.* 1851, 310). — b. $K^2O,2CoO,4CO^2,9H^2O$. — Kobaltoxydulsalze geben mit überschüssigem halbgesättigtem kohlens. Kali einen rosenrothen Niederschlag, der nach einigen Tagen zu einem Haufwerk kleiner rosenrother, durch Wasser zersetzbarer Krystalle wird. DEVILLE. H. ROSE (*Pogg.* 84, 547; *J. B.* 1851, 306). — DEVILLE gießt langsam mittelst eines ausgezogenen Trichters und unter stetem Umrühren conc. salpeters. Kobaltoxydullösung in eine gesättigte Lösung von halbgesättigtem kohlens. Kali, bis der Niederschlag etwa ¹/₆ der Flüssigkeit erfüllt. Die nach einigen Tagen entstandenen Krystalle sind durch Pressen zwischen Fließpapier oder auf unglasirtem Porzellan zu reinigen. — An der Luft verwittern sie erst nach einiger Zeit. DEVILLE.

a.			DEVILLE.
K^2O	94	28,6	28,7
CoO	75	22,8	22,6
2 CO^2	88	26,8	26,9
4 H^2O	72	21,8	21,8
$K^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,4H^2O$	329	100,0	100,0

b.			DEVILLE.	ROSE.
K^2O	94	16,19	16,4	13,52
2 CoO	150	25,76	25,7	27,30
4 CO^2	176	30,23	30,3	27,62
9 H^2O	162	27,82	27,6	31,56
$KH.O^2.CO,Co.O^2.CO,4H^2O$	582	100,00	100,0	100,00

E. *Schwefligsaures Kobaltoxydul-Kali.* — 1. Man vermischt eine Lösung von schwefligs. Kobaltoxydul oder von Kobaltchlorür mit einer neutralen Lösung schwefligs. Kalis und erhitzt. — 2. Man kocht Kobaltoxydhydrat mit hinlänglich saurer Lösung von schwefligs. Kali. — Blaßrother, kleinkrystallischer Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr leicht verändert und, wahrscheinlich durch Oxydation, schwarz wird; daher unter Wasser aufzubewahren; auch dann wird er allmählich blasser und färbt das Wasser schön roth. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Salzsäure. Conc. Kalilauge scheidet beim Kochen blaßrothes Kobaltoxydulhydrat ab. — Hält $K^2.O^2.SO,Co.O^2.SO$ und vielleicht Wasser. Gefunden auf 1 At. CoO 1 At. K^2O und 2,04 At. SO^2. W. SCHULTZE (*Jenaische Zeitschr.* 1; 428; *J. B.* 1864, 270).

F. *Schwefligsaures Kobaltoxyd-Kali.* — Neutrales schwefligs. Kali verändert, besonders beim Erwärmen, das Kobaltoxydhydrat zu einem röthlichgelben, in Wasser unlöslichen Salz, welches von Natron in der Kälte nicht zersetzt wird und beim Kochen damit schwarzes Oxyd abscheidet. Während der Bildung wird die Flüssigkeit immer stärker alkalisch. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 128, 163; *J. B.* 1863, 269). — W. SCHULTZE erhitzt mit wiederholt erneuerter conc. Lösung von neutralem schwefligs. Kali. — Amorph, hellbraun, wenig löslich in Wasser, leicht in wässriger schwefliger Säure und in Salzsäure. Conc. Kalilauge scheidet aus dem Salz beim Erwärmen schwarzes

Oxyd und färbt sich schön blau (vergl. III, 503). Das Salz schwärzt sich sehr schnell an der Luft und läßt sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Auch Waschen mit Wasser scheint es zu verändern, unter Wasser in verschlossenen Gefäßen hält es sich längere Zeit. Hält auf 1 At. Co^2O^3 1,08 At. K^2O und 3,75 At. SO^2, mithin vielleicht $K^2.O^2.SO,Co^2.O^6.(SO)^3$ mit etwas Salz E gemischt. W. SCHULTZE.

G. *Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali.* — a. $K^2.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,6H^2O$. — Rothe Krystalle von der Form des schwefels. Magnesia-Ammoniumoxyds. MITSCHERLICH. Monoklinisch, von kurzsäulenförmigem Habitus, bisweilen aber tafelförmig durch Vorwalten von 0P. In der Zone der Hauptaxe liegen: ∞P∞, ∞P, ∞P2̀, ∞P∂̀; in der Zone der Klinodiagonale ∞P∂̀, P∂̀, 0P; in derjenigen der Orthodiagonale 0P und das positive Hemiorthodoma 2P∞; sehr schwach ist die positive Hemipyramide P ausgebildet. — ∞P : ∞P : *109°21′ (an den Enden der Klinodiagonale); ∞P : ∞P∂̀ = 125°5′; ∞P : ∞P∞ = 144°42′; ∞P : 0P = *101°58′; ∞P : ∞P2̀ = 160°20′; P : 0P = 146°30′. Wegen schlechter Spiegelung sind die Messungen ziemlich unsicher. MURMANN u. ROTTER (*Wien. Akad. Ber.* 34, 163); daselbst auch Angaben über das optische Verhalten; und desgleichen bei SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3], 33, 39). — Spec. Gew. 2,154, SCHIFF. — In Wasser etwas weniger löslich als der Kobaltvitriol. PROUST. 100 Th. Wasser lösen bei

0°	12°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	49
19,1	30	32,5	39,4	45,3	51,9	55,4	64,6	81,3

Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 96, 126; *J. B.* 1855, 310). — Nach v. HAUER (*J. pr. Chem.* 74, 433; *J. B.* 1858, 201), halten 100 Th. gesättigte Lösung bei 20° 14, bei 40° 19,5, bei 60° 24,4, bei 80° 31,8 Th. wasserfreies Salz. — Hält 26 Proc. Wasser (Rechn. 24,69). PROUST.

b. $3(K^2.O^2.SO^2),2(Co.O^2.SO^2)$. — Ein Gemisch nach diesen Verhältnissen hat nach SADTLER einen bestimmten Schmelzpunct. Es entsteht beim Erhitzen des salpetrigs. Kobaltoxyd-Kalis mit Schwefelsäure bis ein Ueberschuß dieser Säure verflüchtigt ist. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 24, 87). SADTLER (*das.* 49, 192).

H. *Selensaures Kobaltoxydul-Kali.* — $K^2.O^2.SeO^2,Co.O^2.SeO^2,6H^2O$. — Gef. 48,34 Proc. SeO^3 (Rechn. 47,99). v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 838). Schöne granatrothe monoklinische luftbeständige Krystalle, isomorph mit denen des entsprechenden schwefelsauren Salzes. Die Combinationen bestehen aus dem Prisma ∞P, dem basischen Pinakoide, dem Klinodoma P∂̀, dem Klinopinakoide und dem positiven Hemiorthodoma 2P∞. Die Krystalle etwas nach der Hauptaxe verkürzt; während aber doch ∞P mit P∂̀ in den Combinationen vorherrschen; seltener und besonders bei großen Krystallen tritt das basische Pinakoid so stark hervor, daß die Domenflächen zurückgedrängt werden. Die Flächen sind stark glänzend, gewöhnlich aber nicht vollständig eben, besonders an größeren Krystallen, wo ∞P und 0P krumm und getäfelt sind. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°50′; ∞P : ∞P∂̀ = 125°35′; ∞P : 0P = *101°29′; ∞P∂̀ : P∂̀ = 116°7′; P∂̀ : 0P = 153°53′; ∞P : P∂̀ = 115°46′; ∞P : 2P∞ = *128°2′; 0P : 2P∞ = 63°26′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu ½° ab. Die Krystalle sind hart und spröde, ohne deutliche Spaltbarkeit. Spec. Gew. 2,514. TOPSÖE (*Selens. Salte, Kopenhagen* 1870, 48).

I. *Fluorkobaltkalium.* — Blaßrothe, wenig in Wasser lösliche Krystallkörner. BERZELIUS.

K. *Salpetrigs. Kobaltoxydulkali.* — a. $6(K.O.NO),3(Co.O^2.[NO]^2),H^2O$. — Ein Gemisch neutraler Lösungen von Kobaltchlorür und überschüssigem salpetrigs. Kali setzt allmählich ein gelbes Krystallpulver ab, oder bei viel Flüssigkeit wohl ausgebildete mikroskopische Würfel, zu sternförmigen Figuren gruppirt. An der Oberfläche bilden sich gelbbraune Krystallkrusten, oft mit einzelnen großen, aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. Bei der Bil-

dung wird kein Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. O. L. ERDMANN. Das Salz bildet sich auch unter Kohlensäure, ERDMANN, SADTLER, und in ausgekochten Lösungen über Quecksilber. SADTLER. Nach STROMEYER beginnt in neutralen Lösungen die Krystallbildung an der Oberfläche und zwar unter Sauerstoffabsorption, nach BRAUN, weil freigewordenes Stickoxyd in salpetrige Säure übergeführt wird. Aber SADTLER, welcher den Versuch über Quecksilber vornahm, bemerkte durchaus keine Gasentwicklung. — Beim Kochen der gemischten neutralen Lösungen scheidet sich ein dunkelgelber feinkrystallischer Niederschlag ab, unter reichlicher Stickoxydentwicklung. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 7, 330; *J. B.* 1868, 263). SADTLER erwähnt keine Gasentwicklung, vergl. b. Die Flüssigkeit bleibt immer dunkel gefärbt und scheidet noch nach Wochen gelbes Salz aus. — In kaltem Wasser unlöslich, in heißem mit rother Farbe löslich. Die Lösung hält Oxydul. ERDMANN. Beim Kochen mit Natronlauge giebt sie Oxydhydrat, das Salz hält daher wohl Oxyd. BRAUN. In essigs. Kali wenig mit violetter Farbe löslich. Auf die Löslichkeit hat der Vertheilungsgrad den größten Einfluß. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter scheinbar kochender Bewegung. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 397; *J. B.* 1866, 248).

	a.		ERDMANN (Mittel).
3 K^2O	282	28,9	27,7
3 CoO	225	22,9	22,9
6 N^2O^3	456	46,4	43,6
H^2O	18	1,8	1,9
6(K.O.NO),3(Co.O^2.[NO]^2),H^2O	981	100,0	96,1

Producte verschiedener Darstellungen gaben ziemlich abweichende Zahlen, die von derselben Darstellung gut übereinstimmende. So wurden bei verschiedenen Darstellungen gefunden 22,23 bis 24,14 CoO; 26,67 bis 28,27 K^2O, 1,86 bis 2,1 H^2O, 42,4 bis 44,8 N^2O^3. BRAUN betrachtet sie aus diesem Grunde und weil sie (nach Seiner Ansicht) Kobaltoxyd hält, als eine „Polycombination" von sehr verwickelter Zusammensetzung. Vergl. auch BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 414). — Nach ERDMANN ist weder Oxydul noch Oxyd in gewöhnlichem Sinne in dem Salz enthalten.

b. 2(K.O.NO),2(Co.O^2.[NO]^2),H^2O. *Potassio-dicobaltous nitrite.* — Man fügt eine ziemlich verdünnte Lösung von salpetrigs. Kali zu einer heißen von Kobaltchlorür. — Schwarzer, dann grüner, aus wohl ausgebildeten dunkelgrünen Würfeln bestehender Niederschlag. Aus der Mutterlauge scheidet sich ein gelbes amorphes Salz ab, wahrscheinlich mit c identisch. SADTLER. —

c. 2(K.O.NO),Co.O^2.(NO)^2,H^2O. *Potassio-monocobaltous nitrite.* — Bildet sich als gelber flockiger Niederschlag beim Vermischen heißer concentrirter Lösungen von Kobaltchlorür und salpetrigs. Kali. Wahrscheinlich identisch mit dem über Quecksilber gebildeten (vergl. a). SADTLER.

	b.		SADTLER. α.	β.	γ.
K^2O	94	19,22	19,85	21,78	19,87
2 CoO	150	30,60	30,65	29,67	30,79
3 N^2O^3	228	46,51			
H^2O	18	3,67			
2(K.O.NO),2(Co.O^2.[NO]^2),H^2O	490	100,00			

	c.		SADTLER.
K^2O	94	27,77	27,09
CoO	75	22,11	22,08
2 N^2O^3	152	44,80	
H^2O	18	5,31	
2(K.O.NO),Co.O^2.(NO)^2,H^2O	339	100,00	

Analyse α bezieht sich auf schwarzes krystallisches Salz, β auf grünes, nicht gewaschenes, γ auf ein Gemisch von grünem und schwarzem Salz.

L. *Salpetrigsaures Kobaltoxydkali.* — 1. Beim Vermischen einer [sauren?] Kobaltlösung mit salpetrigs. Kali entsteht ein gelbes Pulver, nicht in Wasser, in Säuren und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kaum löslich, beim Erhitzen salpetrigs. Kali und Kobaltoxyd hinterlassend. Fischer (*Pogg.* 74, 124; *J. B.* 1847 u. 1848, 384). — St. Evre (*Compt. rend.* 33, 166; *J. B.* 1851, 359) wendet mit Salpetersäure angesäuertes salpeters. Kobaltoxydul an, wobei reichlich Stickoxyd entweicht. — Nach A. Stromeyer (*Ann. Pharm.* 96, 220; *J. B.* 1855, 409) fügt man am besten zu dem neutralen Salzgemisch Essigsäure, und wäscht, da das Salz in Wasser etwas löslich, mit wässrigem essigs. Kali, dann mit Weingeist von 80 Proc. — Bei nicht sehr bedeutendem Zusatz von Essigsäure wird das anfangs stark saure Gemisch in dem Maße wie das Salz sich absetzt neutral, schließlich sogar schwach alkalisch; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählich Salz K, a ab. Daher ist gleich ein so großer Ueberschuß von Essigsäure zu verwenden, daß sich salpetrige Säure entwickelt. Oder man filtrirt die neutrale Lösung des Salzes K, a in Essigsäure. Erdmann.— Ausgekochte Lösungen von salpetrigs. Kali und Kobaltchlorür entwickeln, über Quecksilber mit Essigsäure versetzt, schnell Stickoxyd unter Bildung von gelbem Salz. Ob der freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation des Kobaltoxyduls oder der salpetrigen Säure verbraucht wird, läßt sich nicht entscheiden. Da Erdmann jedoch auch durch Filtriren neutraler Flüssigkeit in starke Essigsäure kein an Salpetersäure reicheres Salz erhielt (vergl. Analyse b), so ist die Oxydation des Kobaltoxyduls die wahrscheinlichere. Sadtler. — 2. Man bringt das aus salpeters. Kobaltoxydul durch Kali gefällte blaue basische Salz mit wenig überschüssigem salpetrigs. Kali zusammen und läßt einen dünnen Strahl Salpetersäure darauf fallen. Es werden Stickoxyd, Salpeter und gelbes Salz gebildet. St. Evre (*Compt. rend.* 35, 552; *J. B.* 1852, 401). — 3. Man fällt aus salpeters. Kobaltoxydul durch wenig überschüssiges Kali Kobaltoxydulhydrat und leitet in das Gemisch Stickoxyd. St. Evre. — Glänzend gelbes, aus mikroskopischen vierseitigen Prismen mit ausgebildeten Pyramidenflächen bestehendes Pulver. St. Evre. Mikroskopische, farrenkrautähnliche, zu vier- und sechsstrahligen Sternen gruppirte Blättchen. Erdmann. — Das bei 40 bis 50° getrocknete Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht. Bei 200° verliert es 23,73 Proc. Nach dem Ausziehen mit heißem Wasser bleibt dann $4Co^2O^3,H^2O$ (gef. 87,74 Proc. CoO; 9,74 O; Rechn. 87,98 u. 9,38). Braun. — Zeigt beim Erhitzen bis zur Zersetzung nicht die scheinbar kochende Bewegung des Salzes K, a. Erdmann. Färbt sich, in verschlossenem Rohr erhitzt, gelb orange, schmilzt, entwickelt Wasser, Untersalpetersäure und Salpetersäure und läßt Kobaltoxyd und salpetrigs. Kali. In trockner Kohlensäure erhält man so auch Stickoxyd und Stickstoff. Im Wasserstoffstrome erhitzt, giebt es zuerst saure Dämpfe, dann erhebliche Mengen von Ammoniak. Der Rückstand liefert mit Wasser Kobaltmetall und eine alkalische kobalthaltige Flüssigkeit. St. Evre. — Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether, nur spurweise in Schwefelkohlenstoff. St. Evre. Unlöslich in etwas conc. Lösungen von schwefels. Kali, Chlorkalium, Salpeter oder essigs. Kali, selbst beim Kochen; Salmiak- oder Kochsalzlösung lösen stärker als Wasser. Stromeyer. — In heißem Wasser zersetzt es sich bei Luftabschluß unter Entwicklung von Stickoxyd; bei Luftzutritt bilden sich salpetersaure Dämpfe, während die Flüssigkeit alkalisch und rosenroth wird und dann gewöhnlich salpeters. Kobaltoxydul und salpetrigs. Kali hält. St. Evre. Auch nach Stromeyer löst sich das Salz beim Kochen mit Wasser, wiewohl nicht reichlich; aus der rothen Lösung fällen Alkalien Oxydulhydrat. Nach Erdmann giebt die siedend bereitete Lösung beim Abdampfen anscheinend wieder das ursprüngliche Salz; nach St. Evre ein

verschiedenes citrongelbes Salz [K, a?]. — Kalilauge wirkt schwierig (kaum sichtbar, BRAUN), und erst bei starker Concentration, Natronlauge (Kalk-, BRAUN) und Barytwasser zersetzen leicht bei gelindem Erwärmen, und zwar bei Luftabschluß unter Abscheidung braunen Kobaltoxydhydrats [bei 100° getrocknet = Co^2O^3,H^2O; gef. 90,63 Co^2O^3 (Rechn. 91,21), BRAUN], welches in Essigsäure mit brauner, in Oxalsäure mit grüner Farbe löslich ist. Da Untersalpetersäure mit Alkalien salpeters. und salpetrigs. Salz liefert, deren Auflösung Kobaltoxydulhydrat nicht höher oxydirt, so muß das Salz bereits fertig gebildetes Oxyd halten. STROMEYER. Schwefelwasserstoff greift das in Wasser vertheilte Salz erst nach langer Zeit an, Schwefelammonium scheidet fast augenblicklich schwarzes Schwefelkobalt ab. Chlor zersetzt in der Kälte nicht, auch Salpetersäure oder Salzsäure lösen nicht und zersetzen erst bei Sieden unter Entwicklung rother Dämpfe. ST. EVRE. — $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron zersetzt beim Kochen unter Abscheidung eines schmutzig bläulichen Niederschlags. Das Filtrat hält salpetrige Säure. Conc. pyrophosphors. Natron bildet beim Kochen eine klare, bräunlich olivengrüne Flüssigkeit, die bei längerem Kochen viel heller wird. Die erkaltete Flüssigkeit giebt mit Cyankalium und wenig Essigsäure Nitrocyankobaltkalium. Mit kohlens. Silberoxyd und etwas Wasser gekocht, scheidet das Salz Kobaltoxydhydrat aus und bildet eine Flüssigkeit, welche lange farblose Krystallnadeln ausscheidet (wahrscheinlich von salpetrigs. Silberoxyd, SADTLER). Cyankalium zersetzt nicht, kochender conc. Eisenvitriol unter Abscheidung von gelbem Eisenoxydhydrat und starker Entwicklung von salpetriger Säure. BRAUN (*Anal. Zeitschr.* 7, 313). — Ueber die Anwendung des Salzes zur Bestimmung von Kobalt bei Gegenwart von Nickel- und anderen Salzen s. FISCHER (*a. a. O.*); STROMEYER (*a. a. O.*); GIBBS u. GENTH (*Ann. Pharm.* 104, 309); H. ROSE (*Pogg.* 110, 411; auch Dessen *Handb. anal. Chemie*, Leipzig 1865, 2, 128); GAUHE (*Anal. Zeitschr.* 4, 53; 5, 74).

			St. Evre.	Stromeyer. Mittel.	Erdmann. Mittel. a.	Erdmann. Mittel. b.	Braun. Mittel.
3 K^2O	282	29,48	26,50	32,46	29,54	28,65	29,76
Co^2O^3	166	17,32	22,66	18,12	18,26	18,50	18,48
6 N^2O^3	456	47,57	41,85	42,78	47,42	46,73	45,84
3 H^2O	54	5,63		4,25	5,83	5,70	5,71
$6(K.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6,3H^2O$	958	100,00		97,61	101,05	99,58	99,79

	Sadtler. c.	d.	e.	f.	g.	h.
3 K^2O	29,00	29,70	31,41	30,81	30,61	31,90
Co^2O^3	17,45	17,77	17,96	18,20	18,55	18,58
6 N^2O^3	45,21	47,22	47,87	49,24	49,43	51,21
3 H^2O	6,99	5,43	4,15	3,64	3,92	0,75
	98,65	100,12	101,39	101,89	102,51	102,44

ST. EVRE gab die Formel $K^2O,CoO,2N^2O^4,H^2O$, aber BRAUN zeigte, daß die durch Zersetzung mit Natron erhaltene Flüssigkeit nur salpetrige Säure hält. — STROMEYER fand außerdem 28,44 mit Kobaltoxydul und Stickstoff verbundenen Sauerstoff (Rechn. 31,73) und gab die Formel $3K^2O,Co^2O^3,5N^2O^3,2H^2O$. — ERDMANN's Salz a war durch Zusatz von überschüssigem salpetrigs. Kali und Essigsäure zu neutraler Kobaltoxydullösung dargestellt, Salz b durch Filtriren neutraler Flüssigkeit in überschüssige Essigsäure. ERDMANN entscheidet nicht zwischen den Formeln $3K^2O,2CoO,6N^2O^3,3H^2O$ und $3K^2O,Co^2O^3,6N^2O^3,3H^2O$; jedenfalls ist nach Ihm das Kobalt weder als Oxydul, noch Oxyd vorhanden. — BRAUN fand den Gehalt an wirksamem Sauerstoff (vergl. *Anal. Zeitschr.* 6, 42) zu 12,02 Proc. (Rechn. 11,69) und giebt die Formel $14K^2O,5Co^2O^3,27N^2O^3,14H^2O$. — Nach SADTLER ist das Salz gewöhnlich $6(K.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6$, der Wasser-

gehalt zwischen 0, 1, 3 oder 4 At. schwankend. Sadtler's Salze, von verschiedenen Darstellungen herrührend, halten c 4, d 3, e 2, f und g, deren Wassermenge jedoch unerklärbar hoch ausfiel, 1 At. Wasser, h ist das wasserfreie Salz. Da das essigs. Kali sich nur schwierig durch Weingeist auswaschen, und das Salz nicht durch Umkrystallisiren reinigen läßt, so ist kaum ein constantes Product zu erzielen, aber die Existenz entsprechender Salze von Natron, Ammoniak, Luteo- und Purpureokobaltoxyd bestätigt obige Formel. Sadtler. Nach Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 415) rührt die Nichtübereinstimmung der Analysen wahrscheinlich davon her, daß sich in stark saurer Lösung das Salz von Stromeyer 6(K.O.NO), $Co^2.O^4.(NO)^4.(OH)^2,H^2O$, in weniger saurer das Salz von Erdmann mit $6N^2O^3$ und $3H^2O$ bildet.

M. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali-Ammoniak. Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali.* — Eine Lösung von Kobaltchlorür mit viel Salmiak, dann mit überschüssigem salpetrigs. Kali versetzt, scheidet zuerst, besonders in gelinder Wärme, reichliche, oft glimmerartig glänzende Schüppchen von rein gelber bis grünlichgelber Farbe ab, während die Flüssigkeit stark sauer wird und salpetrige Säure entwickelt. Später scheiden sich glasglänzende braungelbe Prismen ab, in Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich. Rhombisch, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniaksalz (III, 493). In der Zone der Brachydiagonale erscheinen nur 0P und P$\breve{\infty}$; die (ebenfalls hemiedrisch auftretenden) Oktaederflächen sehr klein. — ∞P : ∞P = 118°48'; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 82°54'; P$\breve{\infty}$: 0P = 131°27'; ∞P : P = 155°48'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 5' ab. Werther (*J. pr. Chem.* 97, 410). Die Lösung wird weder durch Kali, noch kohlens. Ammoniak gefällt. Mit salpeters. Silberoxyd bildet sie eine entsprechende Silberverbindung. Die braunen Krystalle entwickeln beim Erhitzen in offener Platinschale gewöhnlich Ammoniak, in einer engen Glasröhre aber salpetrige Säure. — Die gelben Schüppchen sind nicht in kaltem Wasser, in siedendem mit rothgelber Farbe löslich. Sie zeigen keine constante Zusammensetzung. Neben wechselnden Mengen von Ammoniak halten sie die Bestandtheile von L. Gefunden wurden: 17,3 bis 18,1 Proc. CoO, 23,8 bis 24 K^2O, 1,8 bis 3 NH^3, 5,5 bis 7,3 H^2O, 44,4 bis 44,8 N^2O^3. Erdmann.

	Braune Krystalle.		Erdmann.
4 NH^3	68	10,8	10,96
K^2O	94	14,9	14,40
Co^2O^3	166	26,3	26,80
4 N^2O^3	304	48,0	48,70
$4NH^3,K^2O,Co^2O^3,4N^2O^3$	632	100,0	100,86

Kobalt und Natrium.

A. *Kobaltoxydul-Natron.* — Wie Kobaltoxydulkali (III, 503).

B. *Kobaltoxyd-Natron.* — Beim Kochen feingepulverten Kobalts mit sehr conc. Natronlauge erhält man eine dunkelblaue Lösung, die allmählich Oxydhydrat absetzt. Die blaue Lösung wird mit Cyankalium oder Cyankobaltkalium versetzt dunkelbraun und hält dann Kobaltcyanid. Mit einem Ueberschuß von reinem Cyankalium gekocht, wird sie viel heller und hält dann Kobaltidcyankalium. Braun (*Anal. Zeitschr.* 7, 320).

C. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Natron.* — Auf Platin nimmt schmelzendes kohlens. Natron viel weniger Kobaltoxydul auf, als kohlens. Kali; die Masse ist im geschmolzenen Zustande bei durchfallendem Lichte röthlich, nach dem Erkalten erscheint sie grau. Berzelius. — Beim Uebersättigen eines Kobaltsalzes mit conc. kohlens. Natron löst sich der rothe Niederschlag mit rother Farbe wieder auf.

a. $Na^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,4H^2O$. — Aus salpeters. Kobaltoxydul und $^2/_3$-gesättigtem kohlens. Natron entsteht bei gleicher Behandlung wie beim

kohlens. Kobaltoxydulkali b, aber langsamer, ein Gemenge von a und b, nach Farbe und Krystallform leicht mechanisch zu trennen. Dabei wird die anfangs tief rothviolette Flüssigkeit farblos. — Salz a bildet sehr glänzende, schön carminrothe Krystalle mit einem Stich ins Violette. Monoklinisch. Die kleinen Krystalle, nur mit ihren Spitzen aus der Masse hervorragend, sind Combinationen des Prismas ∞P mit dem Orthopinakoide $\infty P \infty$, dem basischen Pinakoide und dem Klinodoma $P\grave{\infty}$. — $P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = 85^{\circ}45'$; $P\grave{\infty} : \infty P = 137^{\circ}45'$; $\infty P : \infty P = 90^{\circ}$. Zersetzt sich mit Wasser, verliert beim Erhitzen Wasser und Kohlensäure, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 75; *J. B.* 1851, 310). — b. $Na^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,10H^2O$. — Anscheinend würfelähnliche Rhomboeder, viel dunkler roth als a. Wird durch Wasser sogleich undurchsichtig. Verliert im Vacuum langsam etwas Wasser. Deville.

		a.	Deville.
$Na^2.O^2.CO$	106	35,69	35,9
CoO	75	25,25	25,3
CO^2	44	15,82	14,5
4 H^2O	72	24,24	24,3
$Na^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,4H^2O$	297	100,00	100,0

		b.	Deville.
$Na^2.O^2.CO$	106	26,17	27,7
CoO	75	18,52	17,7
CO^2	44	10,87	11,2
10 H^2O	180	44,44	43,4
$Na^2.O^2.CO,Co.O^2.CO,10H^2O$	405	100,00	100,0

Mit halbgesättigtem kohlens. Natron scheint kohlens. Kobaltoxydul sich nicht zu vereinigen. Deville. Vergl. kohlens. Kobaltoxydul b, β, αα (III, 445).

In schmelzendem Borax oder Phosphorsalz löst sich das Kobaltoxydul zu einem klaren, so stark blaugefärbten Gase, daß es bei größeren Mengen von Oxydul schwarz erscheint.

D. *Phosphors. Kobaltoxydul-Natron.* $Co^3.O^6.(PO)^2,2(Na^2H.O^3.PO),8H^2O$. — Wird der aus Kobaltoxydulsalzen durch überschüssiges $^2/_3$-gesättigtes phosphors. Natron gefällte amorphe Niederschlag mit überschüssigem phosphors. Natron 15 bis 20 Tage bei 80° digerirt, so löst er sich zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher allmählich schön blaue abgeplattete Krystalle anschießen. Debray (*J. Pharm.* [3] 46, 119; *J. B.* 1864, 130).

E. *Monometaphosphorsaures Kobaltoxydul-Natron.* — Wird Phosphorsäure, die noch Magnesia und Natron hält, mit schwefels. Kobaltoxydul zum Syrup eingedampft und der Rückstand auf 316° erhitzt, so erhält man ein schön rosenfarbenes Salz, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich. Maddrell (*Ann. Pharm.* 61, 57; *J. B.* 1847 u. 1848, 355).

			Maddrell.
6 CoO	450	29,88	30,28
Na^2O	62	4,12	4,36
7 P^2O^5	994	66,00	65,46
$2(Na.O.PO^2),6(Co.O^2.[PO^2]^2)$	1506	100,00	100,00

F. *Schwefligsaures Kobaltoxydul-Natron.* — Wie das entsprechende Kalisalz, nur dunkler roth und nicht krystallisch. Bei monatelangem Stehen unter Wasser bei Luftzutritt verwandelt es sich in braunes krystallisches Salz. Läßt sich nicht trocknen. Hält auf 3 At. CoO 0,97 At. Na^2O und 2,84 At. SO^2. W. Schultze.

G. *Schwefligsaures Kobaltoxyd-Natron.* — Wie das entsprechende Kalisalz, nur weniger leicht veränderlich. Verliert bei 100° Wasser und wird fast schwarz, ohne sich weiter zu zersetzen. W. Schultze.

	Bei 100°.		Schultze.
Na^2O	62	14,77	15,22
Co^2O^3	166	39,52	39,96
3 SO^2	192	45,71	43,45
$Na^2O,Co^2O^3,3SO^2$	420	100,00	98,73

Analysen des nicht getrockneten Salzes ergaben auf 1 At. Co^2O^3 1,214 At. Na^2O und 2,795 At. SO^2. Schultze.

H. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Natron.* — Eine Kobaltoxydulsalzlösung, die mit salpetrigs. Natron, dann mit essigs. Kali versetzt wird, scheidet kein salpetrigs. Kobaltoxydkali ab. Stromeyer. — Eine neutrale Kobaltlösung, die reichlich salpetrigs. Gas hält, wird durch Zusatz von Natron bis zur alkalischen Reaction, je nach der Concentration gelb oder orangefarben. Dieselbe Lösung erhält man durch Zusatz einer conc. Lösung von salpetrigs. Natron zu einer angesäuerten Kobaltlösung. Die gelbe Lösung giebt mit Kali einen gelben flockigen Niederschlag, besonders beim Erwärmen, mit Natron beim Kochen schwarzbraunes Kobaltoxydhydrat. Braun (*Anal. Zeitschr.* 7, 330). — a. $4(Na.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6,H^2O$. *Di-sodio-cobaltic nitrite.* — Bei Zusatz überschüssiger sehr conc. Lösung von salpetrigs. Natron zu ausgekochtem und mit Essigsäure versetztem Kobaltchlorür wird das Gemisch augenblicklich dunkel und scheidet unter Stickoxydentwicklung gelblichbraunes Salz a aus. Ist nach einigen Stunden die Gasentwicklung langsam geworden, so fällt mehr salpetrigsaures Natron aus der sauer gehaltenen Flüssigkeit hellgelbes Salz b, gewöhnlich mit a vermischt. Beide sind mit essigs. Natron, dann mit Weingeist zu waschen. Sadtler (*Sill. Am. J.* [2] 49, 196). — b. $6(Na.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6,H^2O$. *Tri-sodio-cobaltic nitrite.* — Darstellung s. a. Wird schwierig rein erhalten. Sadtler.

	a.		Sadtler. α.	Sadtler. β.
2 Na^2O	124	18,02	18,37	18,70
Co^2O^3	166	24,13	23,71	23,21
5 N^2O^3	380	55,23		53,73 (N^2O^3 + H^2O)
H^2O	18	2,62		
$4(Na.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6,H^2O$	688	100,00		

	b.		Sadtler. γ.	Sadtler. δ.	Sadtler. ε.
3 Na^2O	186	22,52	20,70	20,31	19,21
Co^2O^3	166	20,10	20,53	22,04	22,18
6 N^2O^3	456	55,20			
H^2O	18	2,18			
$6(Na.O.NO),Co^2.O^6.(NO)^6,H^2O$	826	100,00			

Kobalt und Cäsium.

Mit den schwefels. Salzen der Magnesiagruppe bildet das schwefels. Cäsiumoxyd Doppelsalze von dem gewöhnlichen Typus mit 6 At. Wasser. Bunsen u. Kirchhoff (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180). — So auch das schwefels. *Rubidiumoxyd.*

Kobalt und Lithium.

Ein Doppelsalz von schwefels. Kobaltoxydul mit schwefels. Lithion scheint nicht zu existiren. Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* Nov. 1848, 385; *J. B.* 1847 u. 1848, 394).

Kobalt und Barium.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali-Baryt. — Vermischt man conc. wässriges Kobaltchlorür mit Chlorbarium und überschüssigem conc. salpeters. Kali, so wird ein tiefgrüner krystallischer Niederschlag erhalten, welcher beim Abfiltriren und Pressen theilweise gelb wird, ohne dabei Sauerstoff aufzunehmen. Wasser, auch ausgekochtes, erzeugt ein gelbes Salz und

eine rothe Lösung, welche beim Abdampfen wieder eine dunkelgrüne Masse liefert. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 385; *J. B.* 1866, 247).

	Bei 140°. Abgepreßt.		ERDMANN.
Ka^2O	94	17,09	22,09
BaO	153	27,82	24,30
CoO	75	13,64	12,96
3 N^2O^3	228	41,45	
2(K.O.NO),Ba.O^2.$(NO)^2$,Co.O^2.$(NO)^2$	550	100,00	

Das durch Zersetzung des obigen Salzes gebildete gelbe Salz ist ein Gemenge, bei zwei Bereitungen, im Vacuum getrocknet, 17,0 Proc. CoO, 9,9 BaO, 24,9 K^2O und 17,9 CoO, 4,8 BaO, 27,3 K^2O haltend. Es löst sich in siedendem Wasser mit röthlicher Farbe, aus welcher Lösung beim Eindampfen sich wieder gelbe und gelbbraune Krusten von nicht gleichförmigem Aussehen absetzen, einmal 26,9 CoO, 1,3 BaO, 24,1 K^2O haltend. ERDMANN.

Kobalt und Strontium.

Salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Strontian. — Wie das Barytsalz. ERDMANN.

	Bei 140°.		ERDMANN. a.	b.
K^2O	94	18,81	22,3 bis 20,9	
SrO	103,6	20,67	19,2 „ 17,9	
CoO	75	14,97	13,9 „ 14,5	15,5
3 N^2O^3	228	45,55		
2(K.O.NO),Sr.O^2.$(NO)^2$,Co.O^2.$(NO)^2$	500,6	100,00		

a ist das ursprüngliche Product, b die durch Eindampfen der vom gelben Pulver getrennten rothen Flüssigkeit erhaltene dunkelgrüne Masse (vergl. das Barytsalz). ERDMANN.

Kobalt und Calcium.

A. *Unterphosphorigsaurer Kobaltoxydul-Kalk.* — Durch Kochen von unterphosphorigs. Kalk mit überschüssigem oxals. Kobaltoxydul, Abdampfen und Erkälten des Filtrats erhält man rothe, schnell verwitternde Oktaeder. Sie entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte ein nicht bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und lassen einen Rückstand, welcher sich nicht in conc. Salzsäure löst, auch dieser keinen Kalk mittheilt. H. ROSE (*Pogg.* 12, 295).

	Krystallisirt.		ROSE.
2 CaO	112	19,82	18,76
CoO	75	13,27	13,47
3 P^2O	234	41,42	
8 H^2O	144	25,49	
2[Ca.O^2.$(PH^2O)^2$],Co.O^2.$(PH^2O)^2$,2H^2O	565	100,00	

B. *Salpetrigsaurer Kobaltoxydul-Kali-Kalk.* — Wie das Barytsalz. Schwarzgrün. ERDMANN.

	Bei 140°.		ERDMANN.
K^2O	94	20,78	23,25
CaO	56	12,35	12,21
CoO	75	16,54	16,30
3 N^2O^3	228	50,33	
2(K.O.NO),Ca.O^2.$(NO)^2$,Co.O^2.$(NO)^2$	453	100,00	

Kobalt und Magnesium.

Magnesium fällt aus angesäuerten Kobaltsalzen unter Wasserstoffentwicklung Kobalt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei Druck lebhaften Metallglanz annimmt und sich stark magnetisch zeigt. Roussin (*J. Pharm.* [4] 3, 413; *J. B.* 1866, 170). In neutralem schwefels. Kobaltoxydul überzieht Magnesium sich langsam mit einer dunklen Schicht, anscheinend von Kobaltoxydoxydulhydrat. Commaille (*Compt. rend.* 63, 556; *J. B.* 1866, 171). — Kobalt läßt sich nicht mit Magnesium zusammenschmelzen. Parkinson (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

A. *Kobaltoxydul-Magnesia.* — a. Magnesia nimmt durch Glühen mit salpeters. Kobaltoxydul eine blaßrosenrothe Farbe an. Auch magnesiahaltige Mineralien färben sich beim Glühen ihres Pulvers mit salpeters. Kobaltoxydul rosenroth, wenn sie weder Thonerde, noch schweres Metalloxyd enthalten. Berzelius. — b. Fällt man ein Gemisch von neutralem Kobaltchlorür und Chlormagnesium durch Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, nicht ganz 10 Proc. Magnesia haltend, welcher beim Auswaschen grün bleibt, sich nicht in reinem und kohlens. Ammoniak, aber leicht mit schmutziggelber Farbe in Salmiak löst, daraus durch Kali wieder fällbar, und welcher beim Glühen schwarzgrau wird. Berzelius (*Pogg.* 33, 126).

B. *Schwefelsaure Kobaltoxydul-Magnesia.* $Mg.O^2.SO^2,3(Co.O^2.SO^2),28H^2O$. — Befreit man den natürlichen Kobaltvitriol von Bieber durch Lösen in Wasser von (lange nicht 1 Proc. betragendem) arsens. Manganoxydul, so zeigen die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle obige Zusammensetzung. Gef. 3,87 Proc. MgO; 19,91 CoO; 29,05 SO^3; 46,83 H^2O (Rechn. 3,67; 20,66; 29,39; 46,28). Winkelblech.

C. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit schwefels. Ammoniumoxyd und Kali.* — Große, rosenrothe, schief rhombische Säulen, welche bei 160 bis 180° etwas Wasser verlieren und dabei schön hellblau werden. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Mg.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 13,76 Proc. $(NH^4)^2O$, 5,38 MgO, 9,92 CoO, 42,38 SO^3, 28,56 H^2O, (Rechn. 13,78; 5,30; 9,93; 42,38; 28,61). — b. $2(K^2.O^2.SO^2)$, $Mg.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 22,43 Proc. K^2O, 4,84 MgO, 8,91 CoO, 38,12 SO^3, 25,70 H^2O, (Rechn. 22,41; 4,77; 8,94; 38,14; 25,74). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

Kobalt und Cerium.

A. *Salpetersaures Kobalt-Ceroxydul.* — Die gemischten, möglichst neutralen Lösungen geben erst bei sehr starker Concentration neben Schwefelsäure und Aetzkali sechseckige Tafeln, von denen die größeren braun, die kleineren rubinroth sind. Sie zerfließen an der Luft, verwittern über Schwefelsäure und bilden leicht übersättigte Lösungen. Lange (*J. pr. Chem.* 82, 129; *Chem. Centr.* 1861, 454).

			Lange.
CeO	108	19,89	20,68
CoO	75	13,81	13,29
2 N^2O^5	216	39,78	(37,71)
8 H^2O	144	26,51	
$Ce.O^2.(NO^2)^2,Co.O^2.(NO^2)^2,8H^2O$	543	100,00	

Die conc. Lösung von salpeters. Kobaltoxydul, mit salpeters. Ceroxydoxydul zusammengebracht, setzt schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen dunkelbraunes Kobaltoxydhydrat ab. Die anfänglich gelbrothe Flüssigkeit wird dunkel carminroth. Aus verdünnter Kobaltlösung scheidet das Cersalz selbst beim Kochen keinen Niederschlag ab, die Flüssigkeit färbt sich aber gleichfalls carminroth, und diese Färbung hält sich beim Erkalten. Holzmann (*J. pr. Chem.* 75, 321; *Chem. Centr.* 1859, 261). — Die Lösung giebt nur Salz A. Zschiesche (*J. pr. Chem.* 107, 65; *J. B.* 1869, 261).

B. *Schwefelsaures Ceroxydul mit schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. *Roseosalz.* — Man setzt schwefels. Ceroxydul zu einem großen Ueberschuß von heißem schwefels. Roseokobaltoxyd. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop von derselben Form wie C, a. Leicht durch Wasser zersetzbar. WING (*Sill. Am. J.* [2] 49, 363). — b. *Luteosalz.* — Man erhitzt eine fast neutrale Lösung von schwefels. Ceroxydul und versetzt sie mit einer heißen conc. von schwefels. Luteokobaltoxyd, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos wird. — Gelber krystallischer Niederschlag, etwas blasser wie C, b und anscheinend von derselben Krystallform. Die beiden Verbindungen lassen sich unter dem Mikroskop nicht unterscheiden. WING.

a.			WING.
10 NH^3	170	13,85	
2 Co	118	9,61	9,90
3 Ce	276	22,31	20,99
6 SO^4	576	46,90	47,23
5 H^2O	90	7,33	6,75
	1230	100,00	

$[10NH^3,Co^2].O^6.(SO^2)^3,3(Ce.O^2.SO^2),5H^2O$

b.			WING.
12 NH^3	204	17,14	
2 Co	118	9,91	9,31
3 Ce	276	23,04	24,10
6 SO^4	576	48,40	47,77
H^2O	18	1,51	2,07
	1192	100,00	

$[12NH^3.Co^2].O^6.(SO^2)^3,3(Ce.O^2.SO^2),H^2O$

C. *Schwefelsaures Ceroxyd mit schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. *Roseosalz.* — Man fügt zu überschüssigem heißem schwefels. Roseokobaltoxyd eine Lösung von schwefels. Ceroxydoxydul. — Orangebrauner, krystallischer Niederschlag (α), mit kaltem Wasser zu waschen. Krystallisirt wahrscheinlich in einer der complicirteren regulären Formen. Bei Zusatz des Roseosalzes zu überschüssigem Cersalz erhält man größere Krystalle (β). — Leicht durch Wasser zersetzbar. WING. — b. *Luteosalz.* — Man fällt stark saures heißes schwefels. Ceroxydoxydul durch eine heiß-gesättigte Lösung von schwefels. Luteokobaltoxyd. Ziegelgelber, deutlich krystallischer Niederschlag, mit kaltem Wasser zu waschen. Reine hexagonale Prismen von gleicher Größe, ohne andere Formen. Zersetzt sich nicht bei 150°. — Aus neutralen oder wenig sauren Lösungen von schwefels. Ceroxydoxydul erhält man unreine Producte. WING.

			WING.	
a.			α.	β.
10 NH^3	170	14,96		
2 Co	118	10,39	10,39	9,60
2 Ce	184	16,08	18,18	19,36
6 SO^4	576	50,66	49,73	49,97
5 H^2O	90	7,91	7,00	7,31
	1138	100,00		

$[10NH^3,Co^2].O^6.(SO^2)^3,Ce^2.O^6.(SO^2)^3,5H^2O$

			WING.		
b.			α.	β.	γ.
12 NH^3	204	18,57			
2 Co	118	10,74	10,80	10,74	10,44
2 Ce	184	16,63	16,90	17,27	17,54
6 SO^4	576	52,42	51,80	51,83	52,22
H^2O	18	1,64	2,47	2,21	2,39
	1080	100,00			

$[12NH^3,Co^2].O^6.(SO^2)^3,Ce^2.O^6.(SO^2)^3,H^2O$

Die unter α, β, γ aufgeführten Analysen von b beziehen sich auf Salze verschiedener Darstellungen. WING.

Kobalt und Lanthan.

Schwefelsaures Lanthanoxydul mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak. *Luteosalz.* — Man fügt zu der conc. Lösung von schwefels. Lanthanoxydul schwefels. Luteokobaltoxyd und erhitzt. Röthlichgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, anscheinend hexagonalen Krystallen bestehend, deren Ecken gewöhnlich abgerundet sind. WING.

				Wing.
12 NH^3		204	17,03	
2 Co		118	9,85	8,92
3 La		276	23,54	24,76
6 SO^4		576	48,08	47,58
H^2O		18	1,50	3,01
$[12NH^3,Co^2].O^6.(SO^2)^3,3(La.O^2.SO^2),H^2O$		1192	100,00	

Kobalt und Aluminium.

A. *Kobaltoxydul-Thonerde.* — Glüht man Thonerde oder einen thonerdehaltigen Körper mit salpeters. Kobaltoxydul, oder den durch Fällen eines möglichst eisenfreien Gemisches von Alaun und Kobaltsalz mit Alkalien erhaltenen Niederschlag, so bleibt eine lebhaft blaue Verbindung. — Die aus gleichen Atomen bestehende, geglüht dunkelblaue Verbindung ist nicht magnetisch. Elliot. — *Leithner's Blau*, auch *Thenard's Blau*, durch Glühen von Thonerdehydrat mit phosphors. oder arsens. Kobaltoxydul erhalten, gehört hierher. S. auch Louyet (*Inst.* 1849, 206; *J. B.* 1849, 281).

B. *Thonerde-Magnesia-Kobaltoxydul.* $[Mg,Co]O,Al^2O^3$. *Spinelle bleu.* — Durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Thonerde, 2,4 Magnesia, 0,20 Kobaltoxydul und 4,7 geschmolzener Borsäure in Platin im Porzellanofen, und Ausziehen der Masse mit Salzsäure erhält man reguläre Oktaeder, welche Glas ritzen, von 3,542 spec. Gew. bei 19°. Auch bei weit weniger Kobalt erhält man blaue Spinelle. Ebelmen (*Mém. présentés par. div. sav. à l'acad. des sc.* 13, 516).

	Ebelmen.	Sauerstoff.
CoO	1,7	10,8 (CoO + MgO)
MgO	26,0	
Al^2O^3	73,2	34,2
$[Co,Mg]O,Al^2O^3$	100,9	

Kobalt und Silicium.

Kobalt mit Silicium einer heftigen Weißglühhitze ausgesetzt, liefert nur gesinterte, nicht geschmolzene Massen. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 204; *J. B.* 1864, 208).

A. *Kieselsaures Kobaltoxydul.* — Die wässrige Lösung des Wasserglases erzeugt mit Kobaltsalzen einen schön blauen Niederschlag, der beim Trocknen sehr blaß wird. Fuchs (*Kastn. Arch.* 5, 400). Die Lösung des vierfach-kiesels. Natrons fällt die Kobaltsalze nicht. Walcker.

B. *Fluorsiliciumkobalt.* $CoF^2,SiF^4,6H^2O$. — Durch Auflösen des kohlens. Kobaltoxyduls in Kieselflußsäure. Blaßrothe Rhomboeder und sechsseitige Säulen, leicht in Wasser löslich. Berzelius. Hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. An dem Deuteroprisma bildet R eine auf die abwechselnden Kanten aufgesetzte Zuspitzung. — R : R (Polkante) = *126°59′; R : ∞P2 = 116°30′. Bisweilen dehnen sich zwei parallele Flächen des Prismas auf Kosten der anderen besonders stark aus. Weich und speckig beim Schneiden mit dem Messer; spaltbar sehr undeutlich parallel ∞P2. Grailich (*Krystall.-optische Untersuch.*, Wien u. Olmütz 1858, 75); daselbst auch Bemerkungen über das optische Verhalten. Spec. Gew. 2,067. Topsöe. Hält nach Berzelius 7 At. H^2O.

C. *Kobaltglas.* — Das Kobaltoxydul färbt die Glasflüsse satt und rein blau. — Durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Quarzsand und Pottasche erhält man ein dunkelblaues Glas, welches beim Pulvern die *Smalte* liefert. — Ludwig (*J. pr. Chem.* 51, 136 mit vielen Zahlenbelegen; *J. B.* 1850, 641) nimmt in Folge zahl-

reicher analytischer und synthetischer Versuche als färbende Substanz in der Smalte das Silicat $K^2O,CoO,6SiO^2$ an. — Ueber Smaltegewinnung des Erzgebirges s. TOMLINSON (*Chem. Gaz.* 1850, 121).

Kobalt, mit Aluminium, Quarz und Kryolith reducirt, giebt einen gut geschmolzenen Regulus von Speisfarbe, welche außer Silicium 12 bis 15 Proc. Aluminium hält. WINKLER.

Kobalt und Wolfram.

A. *Kobalt-Wolfram.* — Kobalt legirt sich mit Wolfram nur bei gleichzeitiger Reduction beider Metalle. Sehr schwer schmelzbar, bei mehr als 10 Proc. Wolfram entsteht keine regulinische Masse. BERNOULLI (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153).

B. *Wolframsaures Kobaltoxydul.* — a. *Neutrales.* — *α. Wasserfreies.* — 1. Durch Glühen von *β*. ANTHON. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Kobaltchlorür, 2 Kochsalz, H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 49; *J. B.* 1863, 217), oder von 1 Th. Kobaltchlorür, 6 wolframs. Natron und 6 Kochsalz, ZETTNOW (*Pogg.* 130, 252; *J. B.* 1867, 219). — Bei Rothgluth grünblau, bei stärkerem Glühen unter einigem Zusammenbacken blauschwarz. ANTHON. Nach (2) blaugrünliche durchscheinende Krystalle von der Form des Nickelsalzes, SCHULTZE; schöne schwarzgrüne, nicht magnetische Krystalle von der Form des wolframs. Eisenoxyduls; daneben ein violettes Pulver von derselben Farbe wie der Strich der Krystalle. ZETTNOW. — *β. Gewässertes.* — Neutrale wolframs. Alkalien geben mit neutralen Kobaltoxydulsalzen einen nach dem Waschen und Trocknen violetten Niederschlag, welcher bei Rothgluth sein Wasser verliert. Löst sich nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, unvollständig in Oxalsäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essigsäure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 344).

α.			ANTHON. (1)	SCHULTZE.
CoO	75	24,43	23,6	24,92
WO^3	232	75,57	76,4	
$Co.O^2.WO^2$	307	100,00	100,0	

β.			ANTHON.
CoO	75	21,86	21
WO^3	232	67,64	68
2 H^2O	36	10,50	11
$Co.O^2.WO^2,2H^2O$	343	100,00	100

b. *Saures.* — Durch Fällung mit zweifach-wolframs. Alkali. — Rothbraun, nicht in Wasser, unvollständig in Oxalsäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essigsäure und in Ammoniak löslich. ANTHON.

Geglüht.			ANTHON.
CoO	75	13,91	14,28
2 WO^3	464	86,09	85,72
$CoO,2WO^3$	539	100,00	100,00

			ANTHON.
CoO	75	12,65	13
2 WO^3	464	78,24	78
3 H^2O	54	9,11	9
$CoO,2WO^3,3H^2O$	593	100,00	100

C. *Metawolframsaures Kobaltoxydul.* $CoO,4WO^3,9H^2O$. — Durch doppelte Zersetzung aus metawolframs. Baryt. — Quadratoktaeder. Hält 13,96 Proc. Wasser (Rechn. 13,89). SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 317; *J. B.* 1861, 221).

D. *Dreifach-Schwefelwolframkobalt.* $Co.S^2.WS^2$. — Das wässrige Gemisch von Dreifach-Schwefelwolframkalium mit einem Kobaltoxydulsalz ist dunkelbraun und giebt in 24 Stunden einen schwarzen Niederschlag. BERZELIUS.

Kobalt und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Kobaltoxydul.* — a. *Neutrales.* — Schmutziggelber, nach dem Trocknen rother Niederschlag, durch Alkalien und durch stärkere Säuren

zersetzbar. BERZELIUS. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. molybdäns. Natron, 2 Chlorkobalt und 2 Kochsalz erhält man graugrüne, undeutlich in der Form des grünen Nickelsalzes ausgebildete Krystalle. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 49; *J. B.* 1863, 218). Kommt sehr unrein als *Paterait* vor. v. HAUER (*Jahrb. der geol. Reichsanst.* 7, 196). JOKELY (*das.* 8, 35). LAUBE (*das.* 14, 303). — b. *Saures.* — Man kocht kohlens. Kobaltoxydul mit überschüssiger Molybdänsäure und läßt die Lösung freiwillig verdunsten. Blumenkohlähnliche, seidenglänzende, rosenrothe Warzen, aus äußerst feinen Nadeln bestehend. Sehr schwer in kaltem, ungemein leicht in heißem Wasser löslich. ULLIK (*Wien. Akad. Ber.* 55, 2, 767; *J. B.* 1867, 259).

		b.	ULLIK.
CoO	75	10,92	10,94
3 MoO^3	432	62,88	
10 H^2O	180	26,20	26,24
$CoO,3MoO^3,10H^2O$	687	100,00	

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänkobalt.* — Schwarzbrauner Niederschlag, mit schwarzer Farbe in der wässerigen Kaliumverbindung löslich. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänkobalt.* — Dunkelrothbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Fluoroxymolybdän-Fluorkobalt.* $CoF^2,MoF^2O^2,6H^2O$. — Durch Auflösen äquivalenter Mengen von reinem oder kohlens. Kobaltoxydul und Molybdänsäure in Flußsäure und Verdampfen der Lösung. — Gut ausgebildete dunkelrothe Krystalle, mit $CoF^2,SiF^6,6H^2O$ u. s. w. isomorph. Hexagonale Combinationen von Prismen mit stumpferen oder spitzeren Rhomboedern. Haltbar an trockner Luft, läßt bei raschem Erhitzen fast reines Oxydul, bei vorsichtigem Rösten 60,04 Proc. molybdäns. Kobaltoxydul (Rechn. 59,03). Hält 20,95 Proc. CoO, 25,67 Mo (Rechn. 20,22, 25,88). DELAFONTAINE (*N. Arch. ph. nat.* 30, 232; *J. B.* 1867, 236).

E. *Molybdänsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.* — Durch Digestion frisch gefällten Kobaltoxydulhydrats mit wenig überschüssiges Ammoniak haltendem molybdäns. Ammoniak. Bei größerem Ueberschuß von Ammoniak scheidet sich ein unlösliches Pulver ab. Beim Abdampfen erhält man rothe dünne Prismen. SONNENSCHEIN (*J. pr. Chem.* 53, 340; *J. B.* 1851, 349).

			SONNENSCHEIN. Mittel.
2 NH^3	34	12,55	12,42
CoO	75	27,68	27,55
MoO^3	144	53,14	53,05
H^2O	18	6,63	6,60
$2NH^3,CoO,MoO^3,H^2O$	271	100,00	99,62

Kobalt und Vanadin.

Vanadinsaures Kobaltoxydul. — a. *Einfach.* — Röthlichstrohgelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Saures.* — In Wasser löslich, daraus durch Weingeist als rostgelbes Pulver fällbar. BERZELIUS.

Kobalt und Chrom.

A. *Chromoxyd-Kobaltoxydul.* CoO,Cr^2O^3. — Man fällt die heiße Lösung von gleichen Atomen Kobaltchlorür und Chromalaun mit kohlens. Natron und glüht den bläulichgrauen Niederschlag. Schön dunkelgrün. Nicht metallglänzend, nicht magnetisch. ELLIOT (*On the magnetic combin.*, Göttingen 1862, 33).

B. *Chromsaures Kobaltoxydul.* — a. Neutrales chroms. Kali fällt die Kobaltoxydulsalze hellrothbraun, wohl als basisches Salz, da die Flüssigkeit pomeranzengelb bleibt. GMELIN. — Der Niederschlag ist $3CoO,CrO^3,4H^2O$. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431). — b. $2CoO,CrO^3,2H^2O$. — Aus kochenden Lösungen. Rothbraun. Verliert gegen 220° etwa die Hälfte des Wassers, gegen 300° den Rest. Das entwässerte Salz nimmt an feuchter Luft das Wasser sehr langsam wieder auf. FREESE (*Pogg.* 140, 252; *J. B.* 1869, 271).

	a.		MALAGUTI u. SARZEAU.
3 CoO	225	56,65	57,18
CrO^3	100,2	25,23	25,96
4 H^2O	72	18,12	17,97
$3CoO,CrO^3,4H^2O$	397,2	100,00	101,11

	b. Lufttrocken.		FREESE.
2 Co	118	41,23	41,33
Cr	52,2	18,24	18,06
5 O	80	27,99	
2 H^2O	36	12,54	12,45
$2CoO,CrO^3,2H^2O$	286,2	100,00	

C. *Chromsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.* — Salz B, a giebt, mit Ammoniak behandelt, ein Gemenge von orangegelben Nadeln und einem amorphen rubinrothen Körper, die nicht zu trennen sind. — Auch durch Einleiten von Ammoniak in mit Kobaltoxydul gesättigte Chromsäure erhält man complicirte Producte. MALAGUTI u. SARZEAU. Vergl. E.

D. *Chromsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $10NH^3,Co^2O^3,3CrO^3$. *Chromsaures Purpureokobaltoxyd.* — 1. Trägt man in eine conc. Lösung von neutralem chroms. Kali gepulvertes Purpureochlorid allmählich ein, so erhält man augenblicklich ein dunkelrothbraunes Pulver, das sich theilweise in der Flüssigkeit löst. Ausgewaschen und getrocknet ist es zimmtbraun. (Analyse α.) Zersetzt sich mit heißer Kalilauge unter Ammoniakentwicklung, Bildung von chroms. Kali und Kobaltoxydhydrat. BRAUN (*Ammon. Kobaltverb.*, Göttingen 1862, 22). — 2. Man fügt zu einer conc. Lösung von dichroms. Kali gepulvertes Purpureochlorid in Antheilen. Der hellgelbe flockige, mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag verwandelt sich beim Trocknen (zuweilen schon in der Flüssigkeit) in ein schönes glänzendes Krystallpulver von der Farbe des chroms. Silberoxyds. (Analyse β.) Die Krystalle sind in kaltem Wasser schwer, in heißem mit rothgelber Farbe löslich. Beim Erkalten fällt ein ziegelrothes Pulver nieder (Analyse γ). — Hält gewöhnlich Chlor. Zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen in Ammoniak, Wasser und Stickstoff und läßt ein Gemenge von Chromoxyd und Kobaltoxydoxydul. — Aus dem Filtrat von Darstellung (1) scheiden sich kleine granatrothe, anscheinend rhombische Krystalle ab; aus dem Filtrat von (2) zuweilen ein bronzefarbiges, stark glänzendes Pulver. Wird in letzteres Filtrat Purpureochlorid eingetragen, so bilden sich neben einem gelben krystallischen Niederschlage nach einigen Tagen dunkle Krystalle. — Roseochlorid zu conc. dichroms. Kalilösung gesetzt, bildet einen braunen Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. BRAUN.

			BRAUN. α.	β.	γ.
10 NH^3	170	26,67			
2 Co	118	18,52	19,78	18,00	18,45
3 Cr	156,6	24,69	25,35	25,03	25,87
12 O	192	30,12			
$(10NH^3,Co^2).O^6.(CrO^2)^3$	636,6	100,00			

GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790) erwähnt kurz zwei in schönen orangerothen Schuppen krystallisirende chroms. Purpureosalze von den Formeln: $10NH^3,Co^2O^3,2CrO^3,6H^2O$ und $10NH^3,Co^2O^3,6CrO^3,5H^2O$.

b. $12NH^3,Co^2O^3,3CrO^3.5H^2O$. *Chroms. Luteokobaltoxyd.* — Neutrales chroms. Kali giebt mit salpeters. Luteokobaltoxyd einen schön gelben Niederschlag,

aus heißem Wasser in braunen Krystallen anschießend, denen des schwefels. Salzes ähnlich. Aus dem schwefels. Salz dargestellt, hält die Verbindung Schwefelsäure, aus dem Chlorid dargestellt, Chlor. Auch krystallisirt das reine Salz mit dem Chlorid in verschiedenen Verhältnissen zusammen, in den für das Sulfatochlorid (III, 490) eigenthümlichen Formen; es hält daher wahrscheinlich 5 At. Wasser. GIBBS u. GENTH.

			BRAUN.	
12 N	168	22,06		
46 H	46	6,04		
2 Co	118	15,49	15,83	15,7
3 Cr	156,6	20,68	20,26	
17 O	272	35,73		
$(12NH^3,Co^2).O^6.(CrO^2)^3,5H^2O$	760,6	100,00		

E. *Chromsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Salmiak.* — Man fällt mit Salmiak versetztes Kobaltchlorür durch dichroms. Kali und leitet in das Gemisch Ammoniak. Hierdurch löst sich fast alles zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die nach einigen Wochen harte tief granatrothe federförmige Krystalle absetzt. — In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Letzteres zersetzt jedoch bald in braunes Salz B und Ammoniak. Beim Erhitzen im Röhrchen sublimirt Salmiak, es entwickeln sich Wasserdämpfe nebst wenig Ammoniak; der Rückstand ist blaugrau. BRAUN.

				BRAUN.	
4 N	56	9,2			
14 H	14	2,3			
2 Co	118	19,4	19,44	18,15	19,11
3 Cr	156,6	25,9		26,25	25,23
12 O	192	31,6			
2 Cl	71	11,6			11,80
$2NH^3,Co^2O^3,3CrO^3,2NH^4Cl$	607,6	100,0			

F. *Chromsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak. Luteosalz.* — Darstellung s. D, b. Vergl. KROK (III, 491).

			BRAUN.	
36 N	504	24,49		
128 H	128	6,22		
6 Co	354	17,21	17,50	16,83
6 Cr	313,2	15,30	14,55	
34 O	544	26,44		
6 Cl	213	10,34		10,44
$12NH^3,Co^2Cl^6,2([12NH^3,Co^2.]O^6.[CrO^2]^3),10H^2O$	2056,2	100,00		

Ueber das Verhalten von neutralem und saurem chroms. Kali zu schwefels. und jodschwefels. Roseokobaltoxyd, zu jodschwefels. Luteokobaltoxyd, Purpureochlorid, Roseochlorid, Luteochlorid, chlorschwefels. und chlorjods. Luteokobaltoxyd, salpeters. Xanthokobaltoxyd s. die betreffenden Salze.

Kobalt und Mangan.

Uebermangans. Kali fällt nicht die Kobaltsalze. FROMHERZ.

A. *Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul.* Natürlich als *Asbolit* oder *Erdkobalt.* — Braunschwarz, amorph, leicht zerreiblich, von erdigem und flachmuschligem Bruch und 2,22 spec. Gewicht. Hält bis 32,05 Proc. CoO. Vielleicht $[Co,Cu]O,2MnO^2,4H^2O$. Analysen: KLAPROTH (*Beitr.* 2, 308), DÖBEREINER (*Gilb.* 47, 333), RAMMELSBERG (*Pogg.* 54, 551). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 182.

Ein von BERGEMANN (*Verh. d. naturh. Ver. d. Rheinl. u. Westphalen* 1857, 111; *J. B.* 1857, 696) untersuchter Manganspath hielt 3,71 Proc. $Co.O^2.CO$.

B. *Gemischte Doppelsalze von schwefels. Kobalt- und Manganoxydul mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd.* Schön rosenrothe Säulen und Tafeln. — a. $2([NH^4]^2.O.SO^2),Co.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$, gef. 13,22 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,53 CoO, 9,04 MnO, 40,74 SO^3, 27,46 H^2O (Rechn. 13,24, 9,54, 9,03, 40,71, 27,48). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Co.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,12H^2O$, gef. 21,65 Proc. K^2O, 8,61 CoO, 8,17 MnO, 36,79 SO^3, 24,80 H^2O (Rechn. 21,61, 8,62, 8,16, 36,79, 24,82). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

Kobalt und Arsen.

A. *Arsenkobalt.* — a. Ein Gemenge von 2 Th. Kobalt und 3 Arsenpulver liefert beim Erhitzen unter Entwicklung eines rothen Lichts eine schwarzgraue poröse Verbindung. GEHLEN.

b. $CoAs^3$. Natürlich als *Skutterudit*, *Tesseralkies*, *Arsenikkobaltkies*. — Tesseral: ∞O∞, ∞O, O, 2O, ³/₂O, 2O2, ∞O3, 2O³/₂; meistens nur O und ∞O∞; auch derb in körnigen Aggregaten. Spaltbar parallel ∞O∞ deutlich, parallel ∞O in Spuren. Spröde. Härte 6. Spec. Gew. 6,74 bis 6,84. Zinnweiß bis blaß bleigrau, ziemlich stark glänzend.

				SCHEERER.	WÖHLER.	
				Skutterud.		
	Co	59	20,8	20,01	18,5	19,5
3	As	225	79,2	77,84	79,2	79,0
	Fe			1,51	1,3	1,4
	S			0,69		
	$CoAs^3$	284	100,0	100,05	99,0	99,9

SCHEERER (*Pogg.* 42, 546); WÖHLER (*das.* 43, 591).

B. *Arsenigsaures Kobaltoxydul.* — Bildet nach PROUST selten das Innere des *Erythrits*. — a. ²/₃-*gesättigtes*. — Das durch Vermischen eines aufgelösten Kobaltsalzes mit arsenigs. Kali erhaltene arsenigs. Kobaltoxydul erscheint als rosenrother Niederschlag, der beim Trocknen dunkel und hornartig wird. PROUST. Das durch $2K^2O,As^2O^3$ gefällte hält $2CoO,As^2O^3$. GIRARD. — Entwickelt in Glasgefäßen erhitzt arsenige Säure und färbt das Glas blau; wird durch erwärmtes Kali in Oxydul und eine blaue Flüssigkeit zersetzt, welche bei Wasserzusatz das gelöste Oxydul absetzt. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas; auch in Salzsäure und mit dunkelrother Farbe in Ammoniak löslich. PROUST. — Löst sich in Kali- oder Natronlauge nur im Entstehungszustande, wenn arsenigs. Kali mit starkem Ueberschuß von Kali zu einem löslichen Kobaltoxydulsalz gesetzt wird. REYNOSO (*Compt. rend.* 31, 68; *J. B.* 1850, 317). — b. *Halbgesättigtes.* — Man fügt zu einer Lösung von Kobaltchlorür, die mit viel überschüssigem Salmiak versetzt ist, rasch arsenigs. Kali, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Der frisch gefällte, schwach rosenrothe, allmählich dichter und dunkler werdende Niederschlag verliert beim Erhitzen unter dunklerer Färbung zuerst Wasser, dann arsenige Säure, und läßt einen schmelzenden, schön blauen, beim Erkalten krystallisch erstarrenden Rückstand. Kalilauge zersetzt den Niederschlag in der Hitze unter Abscheidung blauen Oxydulhydrats, Salzsäure zersetzt, Salpetersäure löst unter Umwandlung in arsens. Salz. — Verliert bei 100° 10,3 Proc. Wasser ($4H^2O$ ≙ 10,39). GIRARD (*Compt. rend.* 34, 918; *J. B.* 1852, 379).

b. Bei 110°.			GIRARD.
3 CoO	225	36,23	36,2
2 As^2O^3	396	63,77	63,2
$3CoO,2As^2O^3$	621	100,00	99,4

C. *Arsensaures Kobaltoxydul.* — a. *Basisches.* — Aus einer Lösung von arsens. Kobaltoxydul in Salpetersäure mit kohlensaurem Natron gefälltes arsens. Kobaltoxydul schmilzt im Porzellanofen zu einer völlig krystallischen Masse, die mit schönen geraden Prismen erfüllt ist. Diese sind tief dunkelblau, gepulvert rosenroth, und lösen sich leicht in Säuren. GENTELE (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1851, Nr. 4, 123; *J. B.* 1851, 359). Das basisch-arsens. Kobaltoxydul des Handels wird als *Chaux métallique* durch Fällen der Lösung von Speiskobalt in Salpetersäure mit kohlens. Kali dargestellt, wobei man das arsens. Eisenoxyd durch Vorabfällen beseitigt. Oder man stellt durch wiederholtes Schmelzen von Kobaltglanz mit Pottasche eisenfreies Arsenkobalt dar, welches man röstet, bis es in ein röthliches Pulver verwandelt ist.

			GENTELE.
4 CoO	300	56,6	55,9
As^2O^5	230	43,4	
		Porzellanmasse	1,6
$4CoO,As^2O^5$	530	100,0	

b. *Gesättigtes.* — Natürlich als *Erythrit* oder *Kobaltblüthe.* — Wird durch Fällen eines Kobaltsalzes mit arsens. Natron als pfirsichblüthrother, zu einer dunklen hornartigen Masse austrocknender Niederschlag erhalten. Der Erythrit bildet kleine, büschelförmig gruppirte, lange monoklinische Nadeln, isomorph mit Vivianit. Die gemeinste Form besteht aus den beiden verticalen Pinakoiden ∞P∞ und ∞P∞̀, an welchen P∞ eine schiefangesetzte Endfläche bildet, welche mit ∞P∞ einen Winkel von 55°9′ bildet; auch ein paar Prismen (∞P³/₂ = 130°10′, ∞P⁴/₃ = 94°12′), sowie die Hemipyramide P (Polkante = 118°24′) sind zu beobachten. Spaltbar parallel ∞P∞̀ ausgezeichnet; fast milde. Härte 1,5 bis 2,5. Spec. Gew. 2,948. Durchscheinend bis zum Durchsichtigen; carmoisin-, colombin- oder pfirsichblüthroth, von gleichgefärbtem, nach dem Trocknen tief lavendelblauem Pulver. — Hält bis 11,26 Proc. NiO, bis 5,5 Proc. FeO, bis 8 Proc. CaO. Analysen von BUCHOLZ (*N. Gehl.* 9, 308), LAUGIER (*Mém. de Musée d'hist. nat.*, 9, 233), KERSTEN (*Pogg.* 60, 251), LINDAKER (*Vogl Gangverhältn. u. Mineralreichth. Joachimsthals*, Teplitz 1857), auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 559.

	Erythrit.		KERSTEN. Schneeberg.
3 CoO	225	37,55	36,52
As^2O^5	230	38,43	38,43
8 H^2O	144	24,02	24,10
			FeO 1,01
$Co^3.O^6.(AsO)^2,8H^2O$	599	100,00	100,06

Der erdige Erythrit, *Kobaltbeschlag*, ist Erythrit mit etwa 50 Proc. freier arseniger Säure. KERSTEN (*a. a. O.*).

c. *Saures.* — Die Lösung des Kobaltoxydulhydrats oder des gesättigten arsens. Kobaltoxyduls in überschüssiger Arsensäure, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert pfirsichblüthrothe, sternförmig und zu Kugeln vereinigte Nadeln, der Kobaltblüthe ähnlich, aber in Wasser löslich. Hängt man in die Lösung an einem Drathe Kalkspathstücke, so setzen sich an diese kleine carmoisinrothe Nadeln an, größtentheils aus arsens. Kalk bestehend. KERSTEN (*Pogg.* 60, 266).

D. *Dreifach-Schwefelarsenkobalt.* $2CoS,As^2S^3$. — Dunkelbrauner, sich erst allmählich völlig aus der Flüssigkeit absetzender, nach dem Trocknen schwarz erscheinender Niederschlag, im Ueberschuß der wässrigen Natriumverbindung löslich. Entwickelt bei der Destillation Operment und läßt eine metallische graue ungeschmolzene

Masse, welche noch Schwefel und Arsen enthält, vielleicht dem Kobaltglanze ähnlich. Berzelius.

E. *Fünffach-Schwefelarsenkobalt.* $2CoS,As^2S^5$. — Dunkelbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, im Ueberschuß der zur Fällung angewandten wässrigen Natriumverbindung mit tief dunkelbrauner Farbe löslich. Berzelius.

F. *Schwefelarsenkobalt.* AsCoS. Natürlich als *Kobaltit* oder *Glanzkobalt.* Tesseral und zwar parallelflächig-hemiedrisch, gleich dem Schwefelkies. Man kennt $\infty O \infty$, $\frac{\infty O 4}{2}$, $\frac{\infty O 2}{2}$, O, und sehr untergeordnet $2 O^4/_3$. — $\infty O \infty$ meist gestreift parallel der Combinationskante mit $\frac{\infty O 2}{2}$; spaltbar parallel $\infty O \infty$. Auch derb, dicht und körnig. Röthlich silberweiß metallglänzend, von grauschwarzem Pulver. Härte 5,5. Spec. Gew. 6 bis 6,3. — Verliert beim Weißglühen im Kohlentiegel zuerst 32,2 Proc. AsS (Rechn. 32,23) und wird zu $AsCo^2S$, dann geht er bei anhaltender und sehr heftiger Hitze unter Entwicklung von Schwefel [als Schwefelkohlenstoff? Gmelin] in Co^2As über, welches jedoch gewöhnlich noch 5 bis 6 Proc. Schwefel hält. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 62, 116). — Hält gewöhnlich nur einige Proc. Eisen, zuweilen (als *Ferrokobaltit*) viel. Analysen von Stromeyer (*Schw.* 19, 336), Schnabel (*Rammelsberg's* 3. Suppl. 65; 4. Suppl. 116; 5. Suppl. 149); Huberth (*das.* 4. Suppl. 116); Patera (*das.*); Elbinghaus (*das.*); Heidingsfeld (*das.* 5. Suppl. 149); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 72.

	Glanzkobalt.		Schnabel (Siegen).
As	75	45,2	45,31
Co	59	35,5	33,71
S	32	19,3	19,35
		Fe	1,63
AsCoS	166	100,00	99,99

G. *Arsensiliciumkobalt.* — Durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile unter einer Kryolithdecke. Schwarzgrau, feinkörnig und spröde. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 208; *J. B.* 1864, 210).

			Winkler.
2 Co	118	17,61	16,55
9 Si	252	37,61	37,99
4 As	300	44,78	
$Co^2Si^9As^4$	670	100,00	

Kobalt und Antimon.

A. *Antimonkobalt.* — 1 Th. Kobaltpulver verbindet sich mit 2 Antimonpulver in der Wärme unter Feuerentwicklung zu einer zusammengebackenen eisengrauen Masse, die durch den Strich metallglänzend wird. Gehlen.

B. *Antimonigsaures Kobaltoxydul.* — Im wasserhaltenden Zustande blaßviolettes voluminöses nicht krystallisches Pulver; wird im Feuer durch Verlust von Wasser schwarzgrün; zeigt bei stärkerem Erhitzen Erglimmen und erscheint jetzt weiß. — In Wasser wenig löslich. Berzelius.

C. *Antimonsaures Kobaltoxydul.* — Man mischt kochendheiß ein wässriges Kobaltsalz mit wässrigem antimons. Kali. — Schön rosenrothes Krystallmehl, welches beim Erhitzen violblau und bei gänzlicher Entfernung des Wassers schwarzgrau wird. Erglimmt in der Glühhitze sehr lebhaft und wird dadurch röthlichweiß. Wenig in Wasser löslich. Berzelius. — Eine siedendheiße Lösung von antimons. Natron fällt aus Kobaltvitriol sogleich den flockigen, schön rosenrothen Niederschlag a, nach einigen Tagen krystallisches Salz b. Letzteres läßt sich nicht durch Auflösen des amorphen Salzes erhalten. Das krystallische Salz verliert beim Glühen sein Wasser unter lebhafter Feuererscheinung mit Geräusch und wird schwarz mit einem Stich ins Grüne; das amorphe Salz

verhält sich ähnlich, wird aber schmutzig hellgrün. HEFFTER (*Pogg.* 86, 448; *J. B.* 1852, 382).

	a. Lufttrocken.		HEFFTER.		b. Lufttrocken.		HEFFTER.
CoO	75	14,29	13,37	CoO	75	12,29	12,67
Sb^2O^5	234	61,71	60,71	Sb^2O^5	324	52,68	52,65
7 H^2O	126	24,00	24,45	12 H^2O	216	35,12	34,37
Na^2O			0,92	Na^2O			0,36
$Co.O^2.(SbO^2)^2,7H^2O$	615	100,00	99,45	$Co.O^2.(SbO^2)^2,12H^2O$	525	100,00	100,05

Salz a verliert bei 100° nur 12,76 Proc. H^2O (4 At. = 13,33) ohne Farbenveränderung. Salz b verliert bei 100° 23,55 Proc. H^2O (8 At. = 23,42) und wird tief violett; bei 200° verliert es 29,08 Proc. ($10H^2O$ = 29,25), bei 300° 32 Proc. ($11H^2O$ = 32,19). HEFFTER. — HEFFTER giebt, mit dem alten Atomgewicht des Antimons, die Formeln $13CoO,12Sb^2O^5,85H^2O$ und $13CoO,12Sb^2O^5,145H^2O$.

D. *Fünffach-Schwefelantimonkobalt.* $Co^3.S^6.(SbS)^2$. — Durch Fällung eines Kobaltsalzes, welches vorwalten darf, mit Fünffach-Schwefelantimonnatrium erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher sich an der Luft allmählich oxydirt und durch erhitzte Salzsäure zersetzt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 236).

Kobalt und Tellur.

A. *Tellurigsaures Kobaltoxydul.* — Dunkelpurpurfarbiger Niederschlag. BERZELIUS.

B. *Tellursaures Kobaltoxydul.* — Voluminöse, bläulichpurpurfarbige Flocken. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurkobalt.* — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

Kobalt und Wismuth.

Schwefelarsenkobaltwismuth. $Co^3As^6Bi^4S^4$. Natürlich als *Alloklasit.* — Stahlgrau, von fast schwarzem Strich. Die sehr kleinen und seltenen Krystalle bestehen aus ∞P (= 106°) und P$\breve{\infty}$ (= 58°) und bilden breitstengliche und halbkuglige Aggregate. Spaltbar vollkommen parallel ∞P, deutlich parallel 0P. Härte 4,5. Spec. Gew. 6,6. Hält bis 0,68 Proc. Au, bis 5,58 Fe, bis 2,41 Zn, bis 1,55 Ni. Analysen von HEIN (*Wien. Akad. Ber.* 53, 220), HUBERT u. PATERA (*Jahrb. Min.* 1848, 325); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 81.

Kobalt und Zink.

A. *Kobaltzink.* — 1 Th. Kobaltpulver, mit 2 Th. Zinkspänen erhitzt, liefert unter Entwicklung rothen Lichts eine graue schwammige Verbindung, die durch den Strich metallglänzend wird. GEHLEN.

B. *Kobaltoxydul-Zinkoxyd. Rinman's Grün.* — 1. Man fällt ein Gemisch von schwefels. Zinkoxyd und schwefels. Kobaltoxydul durch kohlens. Natron und glüht den ausgewaschenen Niederschlag. — 2. Man verdampft salpeters. Kobaltoxydul mit reinem oder salpeters. Zinkoxyd zur Trockne und glüht. — 3. Man vermischt noch feuchtes kohlens. Kobaltoxydul mit Zinkweiß (auf 9 bis 10 Th. Zinkweiß 1 bis 1,5 Kobaltoxydul), trocknet und glüht den röthlich violetten Brei. WAGNER (*Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1856, 83; *Chem. Centr.* 1856, 431). — Grüne dauerhafte Farbe. — Feuchtes phosphors., arsens. oder arsenigs. Kobaltoxydul, statt des kohlensauren angewandt, liefert bei niedrigerer Temperatur als dieses, eine schönere und glänzendere Farbe. WAGNER.

C. *Phosphorsaures Zink-Kobaltoxydul.* — Setzt man zu einer Lösung von überschüssigem ²/₃-gesättigtem phosphors. Natron schwefels. Zinkoxyd, hierauf schwefels. Kobaltoxydul, so entsteht anfangs ein grüner Niederschlag, der bei mehr schwefels. Kobaltoxydul tiefblau wird; durch mehr Zinkvitriol

wird er wieder grün, durch mehr Kobaltvitriol wieder blau. Die überstehende Flüssigkeit bleibt roth. — Nach dem Waschen dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, geglüht rein blau. Die Lösung des nicht geglühten Salzes in Säuren giebt mit conc. Kalilauge eine dunkelblaue Lösung, die erst beim Verdünnen Kobaltoxydulhydrat abscheidet. — Wird mit Bleiglas und Kobaltoxydul zusammengeschmolzen als Porzellanfarbe verwendet. GENTELE.

		Bei 30°.		GENTELE.
	9 ZnO	729	41,94	41,95
	3 CoO	225	12,95	12,97
	4 P^2O^5	568	32,68	33,25
	12 H^2O	216	12,43	12,06
$3[Zn^3.O^6.(PO)^2],Co^3.O^6.(PO)^2,12H^2O$		1738	100,00	100,23

Das phosphors. Kobaltoxydul bildet eine krystallische Verbindung mit phosphors. Zinkoxyd. SKEY (*Chem. News* 22, 61). — Der *Köttigit* (III, 58), hält 6,91 Proc. CoO.

C. *Schwefelsaures Kobalt-Zinkoxyd.* — Große rothe vierseitige Säulen, an der Luft in ein weißes Pulver zerfallend. LINK (*Crell Ann.* 1790, 1, 32).

D. *Gemischte schwefels. Doppelsalze von schwefels. Zink- und Kobaltoxydul mit schwefels. Kali und schwefels. Ammoniumoxyd.* — Sie verlieren bei 180° alles Wasser und nehmen eine blaue Farbe an, die beim Erkalten zum Theil verschwindet. Das Ammoniaksalz hinterläßt beim Glühen eine schön grüne Masse, aus der Wasser das schwefels. Kobaltoxydul nur theilweise auszieht. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Co.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,06 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,41 CoO, 10,18 ZnO, 40,24 SO^3, 27,12 H^2O (Rechn. 13,07, 9,42, 10,18, 40,20, 27,15). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Co.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 21,40 Proc. K^2O, 8,51 CoO, 9,20 ZnO, 36,37 SO^3, 24,52 H^2O (Rechn. 21,36, 8,52, 9,09, 36,37, 24,66). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

Kobalt und Kadmium.

Kobaltchlorür-Chlorkadmium. — Man läßt die conc. Lösung von 3 At. Kobaltchlorür mit 4 At. Chlorkadmium an einem nicht zu warmen Orte freiwillig verdunsten. Beim Erkalten einer in der Hitze conc. Lösung erfolgt selten Krystallisation. — Große schöne Säulen von der Farbe des Kobaltchlorürs und der Form der entsprechenden Magnesium- und Manganverbindungen. Rhombisch, von kurzsäulenförmigem Habitus. In der Zone der Hauptaxe bilden ∞P, ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ ein achtseitiges Prisma. Diese Flächen sind vertical gestreift. An den Enden der Hauptaxe erscheint P mit rauhen undeutlichen zerfressenen Flächen, stets verzerrt, so daß die Krystalle bald monoklinischen, bald sphenoidischen Habitus annehmen. — ∞P$\breve{\infty}$: ∞P = 132°23'; ∞P : ∞P = *84°46' und 95°14'; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 137°37'; ∞P : P = 114°30'; P = 49°0' (Mittelkante); P : ∞P$\breve{\infty}$ = 109°48'; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 109°35'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 1° ab. GRAILICH (*Krystall. opt. Untersuchungen*, Wien u. Olmütz 1858, 87). Daselbst auch Beobachtungen über das optische Verhalten. — An feuchter Luft etwas zerfließlich, an trockner beständig, verwittert neben Schwefelsäure und Chlorcalcium, auch, jedoch erst nach längerer Zeit und nur oberflächlich, neben Aetzkalk. Läßt sich ohne Zersetzung im Vacuum trocknen. Verliert bei 100° 25,46 Proc. Wasser (10 At. = 25,28), bei 150 bis 155° die letzten beiden Wasseratome und wird dann blau. In etwas höherer Temperatur schmilzt das Salz theilweise in seinem Krystallwasser und wird dunkelviolett, dann fest, bläulich und locker, dem zur Trockne abgedampften Kobaltchlorür ähnlich. Nach dem Rothglühen schmilzt es nochmals und sublimirt unter theilweiser Zersetzung, so daß der Rückstand schwer löslich wird. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 17, 331; *J. B.* 1855, 394).

	Im Vacuum.		v. Hauer.
Co	59	8,29	7,89
2 Cd	224	31,46	32,02
6 Cl	213	29,92	29,63
12 H^2O	216	30,33	30,46
$CoCl^2,2CdCl^2,12H^2O$	712	100,00	100,00

Kobalt und Zinn.

A. *Kobaltzinn.* — Hellviolett, etwas ductil.

B. *Zinnsaures Kobaltoxydul.* — Durch Vermischen des zinnsauren Kalis mit einem aufgelösten Kobaltsalze. Bläulicher Niederschlag, welcher beim Auswaschen röthlich, beim Trocknen dunkelbraun, durch Zerreiben fleischfarben, durch Rothglühen schwarz und durch Weißglühen hellblau wird. Berzelius.

C. *Zinnchlorid-Chlorkobalt.* — Aus gleichen Atomen wässriger Zinnchlorid- und Kobaltchlorürlösungen erhält man bei langsamem Erkalten große wohlausgebildete Rhomboeder. — R : R = 127°50′; ∞P2 : R = 116°25′. Außerdem fast immer, obwohl sehr untergeordnet, —2R. Zerfließlich in feuchter Luft, verlieren sie oberflächlich Wasser in völlig trockner Luft und werden blauviolett; bei 100° entweichen Wasser und Zinnchlorid. Spec. Gew. 2,699. S. M. Jörgensen (*Danske Vid. Selks. Skr.* [5] 6, 1865).

	Bei 35°.		Jörgensen.
Co	59	11,85	11,66
Sn	118	23,70	23,59
6 Cl	213	42,77	
6 H^2O	108	21,68	
$CoCl^2,SnCl^4,6H^2O$	498	100,00	

D. *Kobaltchlorid-Ammoniak und Zinnchlorür.* — a. $12NH^3,Co^2Cl^6,3SnCl^2,10H^2O$. — Man versetzt eine heiße conc. Lösung von Luteokobaltchlorid mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür und erhält beim Erkalten schöne goldglänzende rhombische Blättchen, die, zum Trocknen auf ein Filter gebracht, ihre Krystallform verändern und, wahrscheinlich unter Bildung von wasserärmerem Salz, mehr körnig und gelb werden. — b. $12NH^3,Co^2Cl^6,3SnCl^2,8H^2O$. — Aus heißer saurer Luteokobaltchloridlösung und dem Salz $2NH^4Cl,SnCl^2,H^2O$ (III, 140) bilden sich beim Erkalten dunkelbraungelbe Blättchen, 28,29 Proc. Zinn haltend (Rechn. 28,41). Verliert bei 100° 4,67 Proc. Wasser (3 At. = 4,33). Braun (*Ammon. Kobaltverb.*, Göttingen 1862, 34).

	a. Getrocknet.		Braun.
12 N	168	13,10	
56 H	56	4,37	4,64
10 O	160	12,48	
2 Co	118	9,21	9,01
3 Sn	354	27,61	27,21
12 Cl	426	33,23	
$[12NH^3,Co^2]Cl^6,3SnCl^2,10H^2O$	1282	100,00	

Zinnchloridlösung giebt mit Purpureokobaltchlorid pfirsichblüthrothe Nadeln. Gibbs u. Genth.

Kobalt und Thallium.

In einer Lösung von salpeters. Kobaltoxydul bedeckt sich das Thallium mit einer braunen, an der Luft grün werdenden Schicht von basischem Salz. Reid (*Chem. News* 12, 242).

In einer schwach angesäuerten Lösung von Roseokobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid?) ist Thalliumchlorür ziemlich löslich; beim Erkalten krystallisiren orangefarbene Nadeln eines Doppelsalzes. CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 102, 143).

Kobalt und Blei.

Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Bleioxyd-Kali. — Man vermischt 1 At. Kobaltvitriol mit 3 At. Bleizucker oder salpeters. Bleioxyd, beseitigt das schwefels. Bleioxyd und versetzt mit salpetrigs. Kali und Essig- oder Salpetersäure, wo ein gelbgrüner, bei langsamer Bildung aus verdünnten Lösungen ein braunschwarzer krystallischer Niederschlag entsteht. — Giebt beim Erhitzen Wasser und salpetrige Säure; Wasser entzieht dem schwarzen Rückstande salpetrigsaures Kali und läßt Kobalt- und Bleioxyd. — Kochende Natronlauge bildet Bleioxydnatron und Kobaltoxydhydrat, in Oxalsäure mit grüner Farbe löslich. Löst sich beim Kochen mit viel Wasser zur rothen Flüssigkeit. Säuren lösen beim Erhitzen unter Entwicklung salpetriger Säure. A. STROMEYER (*Ann. Pharm.* 96, 228; *J. B.* 1855, 411).

	Bei 100°.		STROMEYER. a.	STROMEYER. b.
2 Co^2O^3	332	15,66	15,25	15,70
3 K^2O	282	13,36	13,34	13,42
3 PbO	669	31,71	30,92	30,12
10 N^2O^2	760	35,86		
4 H^2O	72	3,41		3,60
$3K^2O,3PbO,2Co^2O^3,10N^2O^3,4H^2O$	2115	100,00		

a war mit salpeters., b mit essigs. Bleioxyd dargestellt. Um die salpetrige Säure in Salpetersäure überzuführen, sind 13,58 Proc. Sauerstoff erforderlich. Gef. 14,34 u. 14,7. STROMEYER.

Der *Clausthalit* hält etwa 3 Proc. Co.

Kobalt und Eisen.

A. *Kobalteisen.* — Sehr hart, schwer zerbrechlich. — In mehreren Sorten Stabeisen finden sich Spuren Kobalt. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 120; *J. B.* 1866, 239). WEISKE (*J. pr. Chem.* 98, 479; *J. B.* 1866, 240).

B. *Kobaltoxydul-Eisenoxyd.* — Kobaltchlorür und Eisenoxyd werden zu gleichen Atomen gemischt und durch Kali gefällt, der tiefbraune Niederschlag getrocknet und im Platintiegel erhitzt. Tiefschwarz, krystallisch und stark magnetisch. Spec. Gew. 4,82 bei 10°. Hält 73,2 Proc. Metall (Rechn. 72,78). Beim Erhitzen im trocknen Schwefelwasserstoffgase wird unter Entweichen von Wasser eine dunkelgraue magnetische Schwefelverbindung erzeugt. ELLIOT (*Magnetic Combinations*, Göttingen 1862, 33).

C. *Gemischte Doppelsalze von schwefels. Eisen- u. Kobaltoxydul mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd.* — In Form und Farbe den entsprechenden Magnesiasalzen (III, 514) sehr ähnlich, oxydiren sich diese Salze an der Luft und zerfallen zu einem gelblichbraunen Pulver, aus dessen Lösung das einfache Kobaltdoppelsalz anschießt. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Co.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,21 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,52 CoO, 9,15 FeO, 40,69 SO^3, 27,42 H^2O (Rechn. 13,21, 9,53, 9,15, 40,66, 27,45). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Co.O^2,SO^2,Fe.O^2.SO^2,12H^2O$ Gef. 21,62 Proc. K^2O, 8,6 CoO, 8,27 FeO, 36,73 SO^3, 24,78 H^2O (Rechn. 21,58, 8,61, 8,27, 36,74, 24,8). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

D. *Arsen-Kobalt-Eisen.* $[Co,Fe]^2As$. — Bildet sich auf dem Blaufarbenwerk zu Modum. Büschelförmig vereinigte, schief abgestumpfte rhombische Nadeln. Hält 10,05 Proc. Fe, 53,71 Co, 0,86 Cu, 36,02 As, 0,16 S. SCHEERER u. FRANCIS (*Pogg.* 50, 513).

E. *Schwefel-Arseneisenkobalt.* — Natürlich als *Glaukodot.* — Metallglänzend, graulich-zinnweis. Ein wechselndes Gemenge von AsFeS und AsCoS. Analysen von Plattner (*Pogg.* 67, 147), Ludwig (*Wien. Akad. Ber.* 55, 1, 448). Spec. Gew. 5,97 bis 6. Härte 5. Rhombisch, isomorph mit Arsenopyrit. — ∞P = 110°1/2, 1/2P$\breve{\infty}$ = 118° : ∞P : 1/2P$\breve{\infty}$ = 107°, 1/2P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 161°. Von den beiden Brachydomen ist 1/2P$\breve{\infty}$ das vorherrschende und seine horizontale Streifung ist durch oscillirende Combination mit P$\breve{\infty}$ bedingt. Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 55, 1, 447).

Der *Arsenopyrit* hält mitunter von 3,11 bis 9,6 Proc. Co, und bildet dann Tschermak's *Danait*, s. die von Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 55, 1, 450) zusammengestellten Analysen.

Fernere Verbindungen des Kobalts.

Mit den meisten folgenden Metallen.

VIERZIGSTES KAPITEL.

NICKEL.

Cronstedt. *Abhandl. der schwed. Akad. der Wissensch.* 1751, 293 u. 1754, 38.
Bergman. De niccolo. *Opusc.* 2, 231; 3, 459 u. 4, 374.
Richter. *A. Gehl.* 2, 61; 3, 244 u. 444; 5, 699.
Bucholz. *A. Gehl.* 2, 282; 3, 201.
Thenard. *Ann. Chim.* 50, 117; *A. Gehl.* 4, 281.
Proust. *J. Phys.* 57, 169; 63, 442; *A. Gehl.* 2, 53; *N. Gehl.* 3, 435.
Tupputi. *Ann. Chim. Phys.* 78, 133; 79, 153. — Lampadius. *Schw.* 10, 114.
Laugier. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; *N. Tr.* 3, 2, 93.
Berthier. *Ann. Chim. Phys.* 13, 52; *Schw.* 28, 148. — *Ann. Chim. Phys.* 33, 49; *Schw.* 48, 262. — *Ann. Chim. Phys.* 25, 94; *Schw.* 42, 89.
Berzelius. *Schw.* 32, 156.
Lassaigne. *Ann. Chim. Phys.* 21, 255; *N. Tr.* 9, 1, 180; Ausz. *Schw.* 39, 108.
O. L. Erdmann. *Ueber das Nickel und Weißkupfer.* Leipzig 1827. — *J. pr. Chem.* 7, 249.

Ueber Nachrichten und Analysen von Meteoriten bis 1863 s. O. Büchner (*Die Meteoriten in Sammlungen*, Leipzig 1863). Spätere Nachrichten und Analysen nach den Fundorten alphabetisch geordnet: Aigle (Frankreich), Daubrée (*Compt. rend.* 59, 1065; *J. B.* 1864, 896); Alais, Roscoe (*Phil. Mag.* [4] 25, 319; *J. B.* 1863, 907); Albareto (Modena), Haidinger (*Inst.* 1863, 272; *J. B.* 1863, 905); Aumale (Algerien), Daubrée (*Compt. rend.* 62, 72; *J. B.* 1866, 1007); Athen, J. F. Schmidt (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 17; *J. B.* 1864, 897); Bachmut (Südrußland), Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 46, 2, 307; *J. B.* 1863, 906); A. Kuhlberg (*Arch. f. d. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands*, [1] 4, 1; *J. B.* 1867, 1047); Baden-Baden, Knop u. Seubert (*Pogg.* 134, 175); Bear-Creak (Colorado), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 43, 384; *J. B.* 1867, 1050); Bishopsville (Süd-Carolina), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 38, 225; *J. B.* 1864, 901); Bonanza (Mexico), Shepard (*Sill. Am. J.* [2] 42, 347; *J. B.* 1866, 1007. — *Sill. Am. J.* [2] 43, 384; *J. B.* 1867, 1050); Botetoust County (Virginia), Shepard (*Sill. Am. J.* [2] 42, 249; *J. B.* 1866, 1007); Breitenbach (Böhmen), Maskelyne u. v. Lang (*Pogg.* 139, 315); Buschhof (Kurland), G. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1863, 441; *J. B.* 1863, 906); Grewingk u. C. Schmidt (*Ueber die Meteoritenfälle bei Phillistfer u. s. w.*, Dorpat 1864; *J. B.* 1864, 900); Busti (Ostindien), Maskelyne (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 39); Caille (Alpes maritimes), Daubrée (*Compt. rend.* 64, 633; *J. B.* 1867, 1047);

Cambria (New-York), Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 444); Cap, Baumhauer u. Seelheim (*Arch. néerland. d. sc. exact. et nat.* 2, 337; *J. B.* 1867, 1050); Casale (Piemont), Denza (*Compt. rend.* 67, 322; *J. B.* 1868, 1043); Chautennay (*Berl. Akad. Abh.* 1870, 148); Charcas (Mexico), Daubrée (*Compt. rend.* 64, 633; *J. B.* 1867, 1047); Chile, Daubrée (*Compt. rend.* 66, 513; *J. B.* 1868, 1046); Cleveland (Californien), Werner (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1868, 94; *J. B.* 1868, 1044); Copiapo (Atacama), Joy (*Sill. Am. J.* [2] 37, 243; *J. B.* 1864, 902); J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 38, 386; *J. B.* 1864, 902, Note); Dacca (Bengalen), Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 48, 2, 595; *J. B.* 1864, 896); Hein (*Wien. Akad. Ber.* 54, 2, 558; *J. B.* 1866, 1010); Dakota (Nordamerika), Jackson (*Sill. Am. J.* [2] 36, 259; *J. B.* 1863, 907); Danville (Alabama), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 49, 90); Deesa (Cordilleren) Daubrée (*Compt. rend.* 66, 571; *J. B.* 1868, 1046; Meunier (*Wien. Akad. Ber.* 61, 26); Dhurmsalla (Punjab), Haughton (*Phil. Mag.* [4] 32, 266; *J. B.* 1866, 1009); Dundrum (Tipperary), Haughton (*Phil. Mag.* [4] 32, 360; *J. B.* 1866, 1009); S. Francisco del Mezquital (Mexico), Daubrée (*Compt. rend.* 66, 573; *J. B.* 1868, 1046); Franklin-County, J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 49, 331); Girgenti, G. v. Rath (*Pogg.* 138, 515); Groß-Cotta, Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 480; *J. B.* 1864, 897); Hainholz, Wöhler (*Pogg.* 100, 342); Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 322); Hamburg, Werner (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1868, 94; *J. B.* 1868, 1044); Hessle (Schweden), A. Nordenskjöld (*Pogg.* 141, 205); Honolulu (Sandwichsinseln), Kuhlberg (*Arch. f. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands* [1], 4, 1; *J. B.* 1867, 1047); Igast (Livland), Grewingk u. C. Schmidt (*Die Meteoritenfälle bei Phillistfer u. s. w.*, Dorpat 1864; *J. B.* 1864, 901); Imilac (Atacama), Faye (*Compt. rend.* 58, 598; *J. B.* 1864, 904); Juvenas (Frankreich), v. Lang (*Pogg.* 133, 188; *J. B.* 1868, 1044); Karthago (N.-Amerika), Boricky (*Jahrb. Min.* 1866, 808; *J. B.* 1866, 1008); Kau (Oude), Maskelyne (*Phil. Mag.* [4], 38, 157; *J. B.* 1864, 896); Knyahinya (Ungarn), Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 54, 2, 475; *J. B.* 1866, 1007); G. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1867, 203; *J. B.* 1867, 1047); Kremnitz, Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 480; *J. B.* 1864, 897); Kusiali (Gurhwal, Ostindien), Maskelyne (*Phil. Mag.* [4], 38, 157; *J. B.* 1864, 896); Lenarto (Ungarn), Graham (*Lond. R. Soc. Proc.* 15, 502; *J. B.* 1867, 1045); Lien County (Jowa), Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 457); Lixna (nahe Dünaburg), Kuhlberg (*Arch. f. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands* [1], 4, 1; *J. B.* 1867, 1049); Lodran (Indien), Tschermak (*Wien. Akad. Anz.* 1870, 81; *Pogg.* 140, 326); Manbhom (Bengalen), Haidinger (*Inst.* 1864, 415; *J. B.* 1864, 897. — *Wien. Akad. Ber.* 50, 2, 288; *J. B.* 1865, 948); Mascombes (Corrèze), Daubrée (*Compt. rend.* 58, 226; *J. B.* 1864, 896); Mexico, Smith (*Sill. Am. J.* [2], 45, 77 u. 133); Misteca alta (Mexico), Burkart (*Jahrb. Min.* 1866, 401; *J. B.* 1866, 1008); Murcia (Spanien), Daubrée (*Compt. rend.* 66, 639; *J. B.* 1868, 1045); Nerft (Kurland), Kuhlberg (*Arch. f. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands* [1], 4, 1; *J. B.* 1867, 1047); Newton County (Arkansas), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2], 40, 213; *J. B.* 1865, 947); Nöbdenitz, Geinitz (*Jahrb. Min.* 1868, 459; *J. B.* 1868, 1041); Obernkirchen (Schaumburg), Wöhler u. Wicke (*Gött. Nachricht.* 1863, 364; *J. B.* 1863, 904); Orgueil (Frankreich), Daubrée (*Compt. rend.* 58, 984); Kesselmeyer (*Pogg.* 122, 654); Cloëz (*Compt. rend.* 59, 37, 830); Pisani (*das.* 132); Descloizeaux (*das.* 829); Daubrée (*das.* 830); sämmtliche Nachrichten auch *J. B.* 1864, 898; Ornans (Frankreich), Pisani (*Compt. rend.* 67, 663; *J. B.* 1868, 1044); Parnallee (Hindostan), Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 47, 2, 420 u. 460; *J. B.* 1863, 910); Pfeiffer (*das.*); Phillistfer (Livland), G. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1863, 441; *J. B.* 1863, 906); Grewingk u. C. Schmidt (*Meteoritenfälle bei Phillistfer u. s. w.*, Dorpat 1864; *J. B.* 1864, 900); Piemont, Denza (*Compt. rend.* 67, 322); Philippinen, Daubrée (*Compt. rend.* 66, 637; *J. B.* 1868, 1045); Polinos (Cykladen), Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 50, 2, 458; *J. B.* 1865, 948); Prambanan (Java), v. Baumhauer u. van der Boom Mesch (*Arch. néerland. d. sc. exact. et nat.* 1, 465; *J. B.* 1867, 1049); Pultusk (Polen), G. Werther (*J. pr. Chem.* 105, 1; *J. B.* 1868, 1042); v. Rath (*Festschr. d. niederrh. Ges. z. Jubil. d. Univ. Bonn*); Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 448); Rio Juncal u. Pedernal (Cordilleren), Daubrée (*Compt. rend.* 66, 569; *J. B.* 1868, 1045); Rokitzan, Haidinger (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 480; *J. B.* 1864, 897); St. Rosa (Mexico), Wichelhaus (*Pogg.* 118, 631; *J. B.* 1863, 909); Ruff Mountains (Süd-Carolina), Rammelsberg (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 444); Russel Guloh (Colorado), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2], 42, 218; *J. B.* 1866, 1010); Saint-Mesmin (Frankreich), Pisani (*Compt. rend.* 62, 1326; *J. B.* 1866, 1008); San

Giuliano vecchio (Alessandria), SCHRAUF (*Pogg.* 118, 361; *J. B.* 1863, 904); Sarepta, AUERBACH (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 497; *J. B.* 1864, 901); Saugis-St.-Etienne (Frankr.), DAUBRÉE (*Compt. rend.* 67, 873; *J. B.* 1868, 1043); Savisavik (N. Grönland), SHEPARD (*Sill. Am. J.* [2], 42, 249; *J. B.* 1866, 1007); Seeläsgen, RAMMELSBERG (*Pogg.* 121, 337; *J. B.* 1864, 904); Sevier-County (Tennessee), RAMMELSBERG (*das.*); Shalka, RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 522); Shythal (Bengalen), HAIDINGER (*Pogg.* 120, 659; *J. B.* 1863, 909); Sierra de Chaco (Chile), G. ROSE (*Berl. Akad. Ber.* 1863, 30; *J. B.* 1863, 909); Sierra Madre Range (Colorado), SHEPARD (*Sill. Am. J.* [2], 42, 249; *J. B.* 1866, 1007); Simonod (Frankreich), HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 55, 2, 131, 185; *J. B.* 1867, 1047); Slavetić (Croatien), HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 58, 2, 162; *J. B.* 1868, 1041); Südafrika, CHURCH (*Chem. Soc. J.* [2], 6, 276); Tadjera (Algerien), AUGERAUD (*Compt. rend.* 65, 240; *J. B.* 1867, 1047); DAUBRÉE (*Compt. rend.* 66, 513; *J. B.* 1868, 1046); Taltal (Atacama), DOMEYKO (*Compt. rend.* 68, 551; *J. B.* 1864, 903); Tamentit (Tuat, Afrika), SASS (*Pogg.* 129, 176; *J. B.* 1866, 1007); Taranaki (Neuseeland), HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 52, 2, 151; *J. B.* 1865, 948); Tarapaca, J. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2], 49, 331); Tourinnes-la-grosse (Belgien), PISANI (*Compt. rend.* 58, 169; *J. B.* 1864, 897); Trapezunt, HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 49, 2, 462; *J. B.* 1864, 896); Troja, HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 50, 2, 288; *J. B.* 1865, 948); Tucson (Arizona), BRUSH (*Sill. Am. J.* [2], 36, 152; *J. B.* 1863, 908); Tula, RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.* 1870, 440); Vouille (Vienne), DAUBRÉE (*Compt. rend.* 59, 1065; *J. B.* 1864, 896); Weißenborn, GEINITZ (*Jahrb. Min.* 1868, 459; *J. B.* 1868, 1041); Wisconsin, L. SMITH (*Compt. rend.* 68, 620); Wooster (Ohio), J. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2], 38, 385; *J. B.* 1864, 904); Zarizin (Saratow), GENTH (*Sill. Am. J.* [2], 36, 150; *J. B.* 1863, 907); Zuz (Ober-Engadin), KESSELMEYER (*Pogg.* 120, 506; *J. B.* 1863, 911).

Geschichte. CRONSTEDT entdeckte 1751 im Kupfernickel (Niccolit) das Nickel als eigenthümliches Metall. BERGMAN, RICHTER, PROUST und TUPPUTI erforschten vorzüglich seine chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Als Arsennickel, Antimonnickel, Eisennickel (in Meteoreisen); als Arsenschwefelnickel, Antimonschwefelnickel, Wismuthschwefelnickel, Arsenantimonschwefelnickel; als Schwefeleisennickel; als Phosphoreisennickel (in Meteoreisen); als Nickeloxydul; als kohlens., schwefels., arsens., kiesels. Oxydul; als Schwefelnickel. — Außerdem in kleiner Menge im Alkinit, Erythrit, Köttigit; in manchem Magnetkies; im Carrollit, Arsenopyrit, Alloklasit, Aikinit, Pyrit, Tetrahedrit; im Braunstein, GREGORY (*Ann. Pharm.* 63, 277; *J. B.* 1847 u. 1848, 1161); im Magneteisen von Pregatten in Tirol, TH. PETERSEN (*Jahrb. Min.* 1867, 836; *J. B.* 1867, 979); im Mineralwasser von Neyrac, MAZADE (*Compt. rend.* 34, 479; *J. B.* 1852, 401), HENRY (*J. Pharm.* [3] 24, 305; *J. B.* 1853, 717); in der (III, 1) erwähnten Steinkohlenasche; in der Asche eines Benzoeharzes. BUCHNER u. KAISER (*Repert.* 22, 435).

Darstellung. 1. Man rührt das reine oder kohlens. Oxydul mit Wasser und Mehl, Oel oder dergl. zum steifen Teige an, welcher in Würfel zerschnitten schnell getrocknet, dann mit Kohlenpulver einer dreistündigen Weißgluth ausgesetzt wird. BERTHIER und ERDMANN setzen den trocknen Teig unter einer Glasdecke in verschlossenem Kohlentiegel dem Gebläsefeuer aus. Bei sehr starker Hitze erhält man geschmolzenes, kohlehaltiges, bei möglichst gelinder Hitze poröses, graues, nur wenig Kohle haltendes Metall. BERTHIER. — 2. Man glüht das reine oder kohlens. Oxydul für sich im Porzellanofen. RICHTER. Hierbei bewirkt das Kohlenoxyd die Reduction. GMELIN, LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 584). LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 425). — 3. Man glüht das Oxydul im Wasserstoffstrome. Das Oxydul wird bei 194° zu Suboxydul, dieses bei 270° zu Metall. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 51; *J. B.* 1869, 252). Letzteres bleibt pulverig. — 4. Man setzt das Nickeloxydul dem Knallgasgebläse aus. — 5. Man glüht oxals. Nickeloxydul oder oxals. Nickeloxydulammoniak unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver. DÖBEREINER, BERZELIUS. — Durch Reduction von Nickelchlorür im Wasserstoffstrome erhält man das Metall in schönen glänzenden Blättern. PELIGOT (*Compt. rend.* 19, 670). — 7. Durch Zersetzung

einer Lösung von schwefels. Ammonium-Nickeloxydul, Böttger, oder von schwefels. Nickeloxydulammoniak mittelst eines sehr schwachen galvanischen Stromes erhält man das Metall als glänzend weißes, schwach ins Gelbliche spielendes Blech. A. C. u. E. Becquerel (*Compt. rend.* 55, 18; *J. B.* 1862, 34).

Darstellung aus den Rohmaterialien. — Vorzüglich aus der *Kobaltspeise*, einer hauptsächlich aus Arsen und Nickel bestehenden Legirung, welche sich bei der Smaltebereitung (III, 516) unter dem blauen Glase absetzt, sofern das Kobalt leichter oxydirt wird als das Nickel; dann aus nickelhaltigem Schwefel-, Magnet- oder Kupferkies; in England auch aus dem Rückstande der Chlordarstellung mittelst Braunstein. — Die nickelhaltigen Kiese, sowie eisen-, arsen- und nickelhaltige Speisen, welche bei der Kupfer-, Silber- und Bleigewinnung zuweilen auftreten, werden theilweise geröstet und mit Kohle und kieselreichen Substanzen verschmolzen, wodurch das Eisen größtentheils verschlackt wird. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Sand und Kohle, oft auch mit Schwerspath, läßt sich das Eisen mehr und mehr abscheiden und aus den Kiesen ein *Stein* erhalten, der aus Nickel, Kupfer, Schwefel und wenig Eisen besteht. — In gleicher Weise erhält man aus den schwefelarmen Speisen eine *Nickelspeise*, welche annähernd die Zusammensetzung der Kobaltspeise hat (vergl. Nickel und Arsen); aus sehr nickelarmen Kupfererzen *Garkupfer*, in dessen obersten Scheiben sich fast alles Nickel ansammelt. Nach Heusler (*Mittheil. f. d. Gewerbver. des Herz. Nassau* 1859, No. 14; *Chem. Centr.* 1860, 311), welcher die Producte von der Isabellenhütte bei Dillenburg untersuchte, hält der Rohstein 13 Proc. Ni, 19 Cu, 35 Fe, 33 S; der Concentrationsstein 24 Ni, 39 Cu, 12 Fe, 25 S; der Raffinationsstein 35 Ni, 43 Cu, 2 Fe, 20 S. Ueber Nickelgehalt des Gar- und Schwarzkupfers s. Genth (*J. pr. Chem.* 37, 193); Wille (*das.* 42, 189; *J. B.* 1847 u. 1848, 1039); Schnabel (*Pogg.* 71, 516; *J. B.* 1847 u. 1848, 1039).

Der wie angegebene erhaltene *Stein* wird mit oder ohne Zusatz von Eisenvitriol geröstet, um die Metalle (Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel) in schwefels. Salze zu verwandeln, welche dann bei weiterem Erhitzen sich ungleich leicht zersetzen, am schwierigsten der Kobaltvitriol. Aus dem Röstgut zieht erwärmte verdünnte Salzsäure Kupferchlorid und Nickelchlorür, sowie Kupfer- und Nickelvitriol; das Eisen bleibt fast ganz mit etwas Kupferoxyd und viel Nickeloxydul in dem Rückstande. Dieser wird mit wenig Wasser zum Brei angerührt, dann durch starke Schwefelsäure gelöst. Die salzs. Lösung dient zur Darstellung von Nickelkupfer, die schwefelsaure giebt reines Nickel (s. u.). Heusler. — Die *Speisen*, so wie der *Niccolit* werden ebenfalls zuerst schwach, dann stärker geröstet, wodurch viel Arsen verflüchtigt und das Nickel oxydirt wird. — Versuche aus den gerösteten Speisen durch wiederholtes Schmelzen mit Kohlenpulver, v. Gersdorff, oder durch wiederholtes Erhitzen mit Schwefel, wobei Schwefelarsen verflüchtigt wird, H. Rose, Nickel darzustellen, führten zu keinem genügenden Resultat. Dagegen scheint das von Patera vorgeschlagene Verfahren, die Speisen mit Natronsalpeter und Soda zu verschmelzen, sowohl auf Stein wie auf Speisen anwendbar zu sein. Wagner (*Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* 39, 139 u. 189).

Die gerösteten Speisen werden gewöhnlich etwa auf dieselbe Weise wie die gerösteten Kobalterze (III, 431) behandelt. Im Großen werden sie meist auf Nickelkupfer verarbeitet.

a. *Abscheidung des Arsens.* — 1. Die salpeters. Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Arsen, Kupfer, Wismuth und Antimon befreit. Laugier. Tupputi beseitigt zuerst die beim Eindampfen sich abscheidende arsenige Säure, versetzt in Antheilen mit kohlens. Natron, um Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd und Manganoxydul als arsens. Salze zu fällen (nach Laugier scheiden sich arsens. Nickel- und Kobaltoxydul gleichzeitig ab), verdünnt und entfernt den Rest des Arsens und Kupfers durch Schwefelwasserstoff. — Erdmann scheidet zuerst durch Wasser basisch-salpeters. Wismuthoxyd ab und fällt dann in Antheilen mit Kalkmilch. — 2. Man löst unter Zusatz der zur Bildung von arsens. Eisenoxyd nöthigen Menge Eisens in Salpetersalzsäure mit überschüssiger Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, zieht mit Wasser aus, wobei viel arsens. Eisenoxyd ungelöst bleibt, versetzt das Filtrat in Antheilen mit kohlens. Natron, bis der Niederschlag grün zu werden beginnt, wodurch alles arsens. Eisenoxyd nebst etwas Kupfer gefällt wird, und scheidet das übrige Kupfer durch Schwefelwasserstoff ab. Berthier. — Berzelius löst ohne Zusatz von Eisen in

conc. Salzsäure, filtrirt, dampft ab, erhitzt fast bis zum Glühen und zieht mit Wasser aus. Dieses läßt arsens. Eisenoxyd, und falls es an Eisenoxyd fehlt, auch etwas arsens. Nickeloxydul. — Erdmann scheidet aus der salzs. Lösung zuerst Basisch-Chlorwismuth durch Wasser, filtrirt, kocht, fügt Eisenchlorid und dann in Antheilen Kalkmilch hinzu. Nach Cloëz (*Inst.* 1857, 423; *J. B.* 1857, 619) wird die Lösung in conc. Salzsäure zur vollständigen Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure mit überschüssigem halbgesättigt-schwefligs. Natron versetzt, dann gekocht, und aus der noch lauen Flüssigkeit Arsen, Kupfer, Antimon, Blei und Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt. — 3. Man löst in verdünnter Schwefelsäure, fällt mit kohlens. Kali das arsens. Eisenoxyd, dann Arsen, Kupfer und Wismuth durch Schwefelwasserstoff und erhält aus dem Filtrat schwefels. Nickeloxydulkali. Proust. Erdmann rührt mit Vitriolöl zum Brei an, erhitzt erst gelinde, dann allmählich zum Glühen, um die schwefels. Salze zu zerstören, zieht noch heiß mit Wasser aus, versetzt mit schwefels. Kali, glüht gelinde, um das arsens. Eisenoxyd unlöslich zu machen und zieht das schwefels. Nickeloxydulkali mit Wasser aus. — Thomson (*Ann. Phil.* 14, 144) löst in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, scheidet wie Tupputi (I) die arsenige Säure ab und gewinnt durch Eindampfen der noch arsensäurehaltenden Mutterlauge und Erkaltenlassen Nickelvitriol. — 4. Man erhitzt die sorgfältig geröstete Speise mit 1 Th. Flußspathpulver und 3 bis $3^1/_2$ Th. Vitriolöl, bringt zur Trockne, brennt die zerschlagene Masse im Flammofen, kocht mit Wasser aus und fällt fractionirt mit kohlens. Natron. Liebig (*Pogg.* 18, 166). Vergl. Duflos (*Schw.* 60, 335). — 5. Man schmilzt mit 3 Th. kohlens. Kali und 3 Schwefel, laugt mit Wasser aus und löst das rückständige Schwefelnickel in Salpeter- oder Salpeterschwefelsäure. Wöhler (*Pogg.* 6, 227). — 6. Man schmilzt nach Hermbstädt (*Schw.* 31, 105) mit 3 Th. Salpeter, nach Berthier mit $1^1/_2$ Salpeter und 2 kohlens. Kali, nach Wagner mit 5 Proc. Natronsalpeter und 10 Proc. calcinirter Soda und laugt mit Wasser aus. Der so erhaltene Regulus ist fast völlig arsen- und schwefelfrei. Wagner. — 7. Man schmilzt mit wenig Kreide und Flußspath im Flammofen und erhält eine Schlacke und einen Regulus, welcher letztere gepulvert und 12 Stunden im Reverbirofen geröstet wird, bis keine Arsendämpfe mehr entweichen. Hierauf löst man in Salzsäure, verdünnt, oxydirt das Eisen mit Chlorkalk, fällt fractionirt mit Kalkmilch und zuletzt mit Schwefelwasserstoff. Louyet's Beschreibung einer Birminghamer Methode (*Inst.* 1849, 206). Thompson (*Le Technologiste,* 1863, 337, Avril; *Chem. Centr.* 1863, 957) schmilzt mit $^1/_2$ Th. Kreide, wodurch man unter der Schlacke einen Regulus von Nickel mit etwas Kobalt, Eisen und Schwefel erhält. — 8. Aus den gerösteten Silbererzen von Joachimsthal werden durch verdünnte Schwefelsäure Nickel und Kobalt, hierauf durch verdünnte Salpetersäure Silber, Kobalt und Nickel ausgezogen. Man fällt das Silber durch Kochsalz, fügt zum Filtrat Eisenchlorid nnd fällt durch kohlens. Kalk freies und arsens. Eisenoxyd. Patera. Ein ähnliches Verfahren (Zersetzung durch gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser, Verdünnung, Oxydation des Eisens mit Salpeter und Kochsalz u. s. w.) schlägt Hermann zur Nickelgewinnung aus dem Refdanskit vor.

b. *Scheidung des Nickels von Kobalt, Eisen (und Mangan).* Siehe Scheidung des Kobalts von Nickel u. s. w. (III, 432).

Ueber Gewinnung von Nickel aus Nickel- und Kupferkies haltendem Magnetkies s. Bredberg (*J. pr. Chem.* 53, 242; 54, 79; *J. B.* 1851, 681); aus Nickel und Kobalt haltenden ungarischen Speisen, Louyet (*Monit. industr.* 1849, 1309; *J. B.* 1849, 633); aus den Joachimsthaler Silbererzen, Patera (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 1855, No. 48 u. 49; *J. pr. Chem.* 67, 14); aus nickelhaltigem Kupfer- und Schwefelkies, Ebermayer (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1856, No. 36; *Chem. Centr.* 1856, 807); Heusler (*Mittheil. f. d. Gewerbever. d. Herz. Nassau* 1859, No. 14 u. 15; *Chem. Centr.* 1860, 311); aus Niccolit und Speisen, Cloëz (*Inst.* 1857, 423; *J. B.* 1857, 619); Gersdorffit, Thompson (*Lond. J. of arts,* Febr. 1863, 65; *Chem. Centr.* 1863, 956); aus Kupfer- und Schwefelkies, Niccolit, bleiischen und kupfrigen Speisen (*Berg- u. hütenmänn. Ztg.* 1864, No. 7; *Chem. Centr.* 1864, 1016); aus Refdanskit, R. Hermann (*J. pr. Chem.* 102, 408; *J. B.* 1868, 910).

Das käufliche Nickel hält größere oder kleinere Mengen Kupfer und Eisen, gewöhnlich auch kleine Mengen Kobalt, Arsen, Antimon, Mangan, Kohlenstoff, Schwefel, Kieselsäure und Thonerde. Analysen von Lassaigne (*J. Pharm.* [3], 2, 596); Schnabel

(*Pogg.* 71, 516; *J. B.* 1847 u. 1848, 1039); POHL (*Wien. Akad. Ber.* 6, 594; *J. B.* 1851, 682); MOISSENET (*Ann. min.* [5] 17, 15; *Dingl.* 158, 236); WESELSKY (*Wien. Akad. Ber.* 39, 841; *Chem. Centr.* 1860, 893); HEUSLER (*Mittheil. f. d. Gewerbver. d. Herz. Nassau* 1859, No. 14; *Chem. Centr.* 1860, 319); NOLTE u. LOUTZOS (*Otto, Lehrb. d. anorg. Chem.*, Braunschweig 1860, 3, 58); THOMPSON (*Lond. J. of arts*, Febr. 1863, 65; *J. B.* 1863, 727).

Reinigung des käuflichen Nickels. — 1. Man löst käufliches Nickel in Salpetersäure, dampft zur Abscheidung des Eisens mit überschüssigem Nickel ab, behandelt die verdünnte Lösung mit einem großen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff, versetzt das eingekochte conc. Filtrat nach Beseitigung des abgeschiedenen Schwefels mit heiß bereiteter wässriger Oxalsäure und erhitzt einige Minuten zum Sieden. Aus dieser sehr sauren Flüssigkeit scheidet sich das oxals. Nickeloxydul rein ab; es wird bei Luftabschluß geglüht und im doppelten Kalktiegel geschmolzen. Das so dargestellte Metall hielt nur 0,3 Proc. Silicium und 0,1 Proc. Kupfer. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3], 46, 182; *J. B.* 1856, 317). — Man löst käufliches Nickel in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fällt aus der verdünnten Lösung Kupfer und Arsen mit Schwefelwasserstoff, aus dem eingeengten Filtrat das Eisenoxyd durch überschüssiges Ammoniak und aus dem ammoniakalischen Filtrat Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle, welche man mit schwacher Salzsäure auswäscht. Man löst diese Schwefelmetalle in Salpetersalzsäure, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in schwach salzsaurem Wasser, fällt das Kobalt nach dem Einleiten von Chlor durch kohlens. Baryt, befreit die abfiltrirte Nickellösung mit Schwefelsäure vom Baryt und bringt zum Krystallisiren. Aus der verdünnten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung der Krystalle wird durch kalt gesättigte Oxalsäurelösung oxals. Nickeloxydul gefällt, welches mit kaltem Wasser gewaschen, in trocknem Luftstrome erhitzt und im Wasserstrome reducirt wird, wobei man das Metall bis zu oberflächlichem Zusammensintern erhitzt. SCHNEIDER (*Pogg.* 101, 387; *J. B.* 1857, 225). — Das so dargestellte Metall läßt sich nach THOMPSON (*Lond. Journ. of arts*, Febr. 1863, 65; *J. B.* 1863, 727) unter Borax in einem mit Thonerde ausgefütterten Tiegel schmelzen. — 3. Man löst käufliches kohlens. Nickeloxydul in Salzsäure, erhitzt zur Abscheidung des Kobalts und Eisens wiederholt mit unterchlorigs. Natron, fällt Arsen und Kupfer mit Schwefelwasserstoff, befreit die Lösung von Schwefelwasserstoff, fällt mit kohlens. Natron, löst das gewaschene kohlens. Salz in Salzsäure, verdampft, sublimirt das Chlorür in trocknem Chlorstrome und reducirt mit vollständig reinem Wasserstoff. WINKLER (*Anal. Zeitschr.* 6, 18; *J. B.* 1867, 289).

Eigenschaften. — Stark glänzendes, silberweisses Metall, mit einem Stich ins Stahlgraue. Zeigt zuweilen gestrickte Krystallgruppirungen, welche reguläre Krystallform andeuten. G. ROSE (*Pogg.* 107, 448; *J. B.* 1859, 196). — Spec. Gew. des geschmolzenen mittelst Kohle reducirten Nickels 8,38, TUPPUTI; des durch Kohlenoxyd reducirten 8,279, RICHTER, 8,402, TOURTE (*N. Gehl* 7, 442); des mit Wasserstoff reducirten 8,975 bis 9,261, RAMMELSBERG (*Pogg.* 78, 93; *J. B.* 1849, 282); des nach Reinigung (2) dargestellten, geschmolzenen 8,575, THOMPSON; des nach Darstellung (5) erhaltenen 8,637, BRUNNER (*Kastn. Arch.* 14, 177); des durch Kohle reducirten 9,0, VAUQUELIN u. HAUY, 8,900 SCHRÖDER (*Pogg.* 106, 226; *J. B.* 1859, 12). Das geschmiedete Nickel hat, mit Kohle reducirt, gegen Wasser von 3°9 als Einheit, 8,82 TUPPUTI, mit Kohlenoxyd reducirt, 8,666 RICHTER, 8,932 TOURTE, spec. Gew. — Nach Darstellung (2) hart und sehr politurfähig, völlig ductil, läßt sich kalt oder glühend in $^1/_{100}$ Zoll dicke Platten strecken und zu Drath von $^1/_{56}$ Zoll Durchmesser ausziehen. RICHTER. Nach Reinigung (1) leicht und ohne erhebliche Oxydation schmiedbar, ungemein dehnbar, läßt sich zu feinstem Draht ausziehen, von $^3/_2$-facher Zähigkeit gleich dicken Eisendraths. H. DEVILLE. Nach Reinigung (2) dargestelltes und geschmolzenes Nickel ist so weich wie Kupfer, sehr dehnbar, so daß es zu stanniol-

dünnen Blättchen ausgehämmert werden kann. THOMPSON. — Greift die Feile sehr an, wird beim Biegen heiß und zeigt zackigen Bruch. TOURTE. Gehalt an Kohle oder Mangan vermindert die Dehnbarkeit. Nach Darstellung (1) erhaltenes Nickel ist oft weniger ductil als Zink, TUPPUTI; es ist in der Kälte spröde, in der Glühhitze etwas dehnbar, ERDMANN; nach Darstellung (5) erhaltenes giebt zuerst dem Hammer nach, zerspringt dann in Stücke von stark glänzendem großkörnigem Bruche, BRUNNER; es ist spröde. GEITNER (*Schw.* 48, 147). — Es läßt sich nach RICHTER (und zwar nach THOMPSON das reine eben so gut wie Eisen) schweißen. Das nach Darstellung (2) erhaltene Nickel ist wenigstens eben so strengflüssig wie Mangan. RICHTER. Das nach (1) erhaltene ist [wohl wegen Kohlegehalts] leichtflüssiger als Mangan, TUPPUTI, so leichtflüssig wie Gußeisen. ERDMANN. Das reine Nickel ist leichter schmelzbar als Kobalt und Eisen. THOMPSON. — Das nach Darstellung (1) erhaltene zieht sich beim Erstarren zusammen, so daß es oben eine Vertiefung erhält. GMELIN. — Es wird vom Magnet gezogen, und läßt sich leicht durch dieselben Mittel attractorisch machen, wie Eisen. Seine magnetische Kraft ist nach TUPPUTI, THOMPSON u. A. schwächer, als die des Eisens; über sein magnetisches Verhalten bei verschiedenen Temperaturen s. besonders PLÜCKER (*Pogg.* 74, 321; 75, 177; *J. B.* 1847 u. 1848, 255 f.) und FARADAY (*Phil. Mag.* [4] 11, 322, 475; *J. B.* 1856, 208). — Käufliche, sehr poröse Nickelwürfel, so wie reines poröses Nickel, als Electrode im Voltameter angewandt, beladen sich reichlich mit Wasserstoff, so daß sie unter Wasser getaucht 165 Maß Wasserstoff ausgeben. Wiederholt zu diesem Versuche benutztes Nickel wird körnig, zerreiblich und zerfällt zu schwarzem Pulver. Compactes Nickel beladet sich zwar nicht mit Wasserstoff, wird jedoch polarisirt und behält diesen Zustand weit länger als andere Metalle, mit Ausnahme des Palladiums. RAOULT (*Compt. rend.* 69, 826; *J. B.* 1869, 272).

Das Nickel ist zwei- und (selten) vierwerthig. Atomgewicht 59. ROTHHOFF (*Pogg.* 8, 184) verwandelte eine große Menge von Nickeloxydul in Chlorür und bestimmte das Chlor; so fand Er 59,07 als Atomgewicht. Diese Zahl wurde von BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 25, 94) bestätigt. ERDMANN u. MARCHAND (*Ann. Pharm.* 82, 76) fanden durch Analyse des Nickeloxyduls 58,54 bis 58,75, MARIGNAC (*Arch. ph. nat.* [*nouv. pér.*] 1,373; *J. B.* 1857, 225) analysirte das wasserfreie schwefels. Salz und fand 58,4 bis 59, das wasserfreie Chlorür gab Ihm 58,8 bis 59,28. SCHNEIDER (*Pogg.* 101, 387; *J. B.* 1857, 226) fand durch Analyse des oxals. Nickeloxyduls im Mittel von 4 Versuchen 58,05 (O = 16, H = 1, C = 12), DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3], 55, 129; *J. B.* 1859, 2) durch Bestimmung des Chlors im Chlorür in 5 Versuchen 58,98 bis 59,06, RUSSELL (*Chem. Soc. J.* [2], 1, 58; *J. B.* 1863, 269) durch Reduction anhaltend erhitzten Oxyduls (vergl. Nickeloxydul) in Wasserstoff im Mittel 58,74 (O = 16); SOMMARUGA (*Wien. Akad. Ber.* 54, 2, 50; *J. B.* 1866, 244) durch Bestimmung der Schwefelsäure im schwefels. Nickeloxydul-Kali im Mittel von 6 Versuchen 58,03 (S = 32, O = 16, H = 1, K = 39,2); WINKLER (*Anal. Zeitschr.* 6, 18; *J. B.* 1867, 289) durch Einwirkung des Metalls auf Natriumgoldchlorid im Mittel von 4 Versuchen 59,05 (Au = 196); RUSSELL (*Chem. Soc. J.* [2], 7, 292; *J. B.* 1869, 271) durch Bestimmung des aus Salzsäure mittelst reinen Nickels entwickelten Wasserstoffs im Mittel von 4 Versuchen 58,70 (H = 1); LEE (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 790) durch Analyse des Strychnin- und Brucin-Nickelcyanürs im Mittel von 12 Bestimmungen 58,01. Vergl. auch SCHNEIDER (*Pogg.* 130, 303).

Verbindungen des Nickels.

Nickel und Sauerstoff.

Nickel oxydirt sich nach RICHTER bei gewöhnlicher Temperatur selbst an feuchter Luft nicht, nach THOMPSON läuft es an der Luft bald blaßgelb an. Bei höherer Temperatur läuft es verschiedenartig wie Stahl an, TOURTE, und überzieht sich in der Glühhitze mit grünlich grauem Oxydul; bei

längerem Glühen oxydirt es sich nach TUPPUTI größtentheils zu einer braunen spröden Masse, entweder ein Suboxyd, oder, da sie noch vom Magnete angezogen wird, ein Gemenge von Oxydul und Metall. Nach H. DEVILLE oxydirt es sich beim Schmieden nicht erheblich, sein Hammerschlag ist dunkelgrün. Durch Wasserstoff bei schwacher Hitze reducirtes Nickel entzündet sich, wenn es nach dem Erkalten der Luft dargeboten wird. MAGNUS. Auf einer durch Sauerstoff angefachten brennenden Kohle verbrennt es unter Funkensprühen, TOURTE; ein mit glühender Kohle verbundener Nickeldrath zeigt im Sauerstoff kurze Zeit Verbrennung mit Funkensprühen. BERZELIUS. — Das Nickel zersetzt nach TUPPUTI das Wasser nicht in der Kälte; in der Glühhitze zersetzt es den Wasserdampf sehr langsam, indem es sich mit feinkrystallisirtem hellolivengrünem Oxydul bedeckt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 352). Es überzieht sich, wenn es mit Wasser, namentlich mit schwefelsäurehaltigem, der Luft ausgesetzt wird, mit grünem Oxyduloxyd. SCHÖNBEIN. Vergl. C. Es löst sich sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Phosphor-, Schwefel- oder Salzsäure zu Oxydulsalz. TUPPUTI. — Salpetersäure oxydirt das Nickel sehr leicht, unter Entwicklung von Salpetergas; erhitztes Vitriolöl nach TUPPUTI höchst schwierig unter Entwicklung schwefliger Säure. Hierbei bilden sich Oxydulsalze. — In der Weingeistflamme bis zur oberflächlichen Oxydation erhitzt, dann noch heiß in rauchende Salpetersäure getaucht, wird es wie Eisen passiv. NICKLÈS (*Compt. rend.* 38, 284; *J. B.* 1853, 273). Das reine Nickel ist gegen conc. Salpetersäure passiv. DEVILLE. — Das geschmolzene wird durch Säuren mit Ausnahme der Salpetersäure in der Kälte nur sehr wenig angegriffen. TISSIER (*Compt. rend.* 50, 106; *J. B.* 1860, 190). — Auch Salpeter oxydirt das glühende Nickel.

A. *Nickelsuboxyd.* Ni^2O? — Nickeloxydul, in Wasserstoff auf 210° bis 214° erhitzt, verliert anfangs schnell, dann langsam 11,2, 12,7, 11,1 bis 14 Proc. (Rechn. für Ni^2O = 10,67) und wird erst bei 270° zu Metall. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 59).

B. *Nickeloxydul.* NiO. — a. *Wasserfreies.* Natürlich als *Bunsenit.* — 1. Durch Glühen des Oxydulhydrats oder des kohlens. Oxyduls bei abgehaltener Luft. So hält es leicht Oxyd, von welchem es im Wasserstoffstrome bei 100° befreit wird. ERDMANN. — 2. Durch sehr anhaltendes Glühen des salpeters. Salzes über dem Gebläse. Das hierzu dienende salpeters. Salz wird gewonnen durch Auflösen des nach SCHNEIDER (III, 533) dargestellten oxals. Salzes in Ammoniak, theilweises freiwilliges Verdunsten der Lösung (wobei Kobalt in Lösung bleibt), Zersetzen des oxals. Salzes durch Hitze, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Abdampfen. Bei ungenügendem Glühen bleibt das Oxydul grau und hält Oxyd. RUSSELL (*Chem. Soc. J.* [2], 1, 58; *J. B.* 1863, 269). Bei Zutritt der Verbrennungsgase wird das Oxydul leicht metallhaltig. VORSTER. — Krystallisch wird es erhalten: 3. Durch heftiges Erhitzen von bors. Nickeloxydul mit Kalk im Porzellanofen und Auflösen des bors. Kalks in kalter Salzsäure. EBELMEN (*Compt. rend.* 33, 526; *J. B.* 1851, 16). — 4. Durch Glühen von Nickel im Wasserdampf, wobei letzterer sehr langsam zersetzt wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 352). — 5. Durch heftiges Erhitzen von schwefels. Nickeloxydul mit schwefels. Kali im Platintiegel. DEBRAY (*Compt. rend.* 52, 985; *J. B.* 1861, 8). — Nach (1) grünlich graugelbes Pulver, ERDMANN; durch Weißglühen erhalten, olivengrün, BERTHIER; schwarzgrau, TUPPUTI; nicht

magnetisch, von 6,661 spec. Gew. Rammelsberg. Nach (2) dichtes, rein grünes Pulver, das weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Glühhitze Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und sich in Salzsäure ohne alle Chlorentwicklung löst. Russell. Nach (3) grüne Würfeloktaeder von 6,8 spec. Gew., von Säuren fast gar nicht angreifbar. Ebelmen. Nach (4) hellolivengrüne kleine Krystalle. — Im Porzellanofen etwas flüchtig. Elsner (*Dessen Chem.-techn. Mittheil.* 1857 u. 1858, 36; *J. B.* 1866, 35). — Der *Bunsenit* bildet durchsichtige glasglänzende pistaciengrüne Oktaeder, oft mit ∞O Flächen. Spec. Gew. 6,398. Härte 5,5. Bergemann (*J. pr. Chem.* 75, 243; *J. B.* 1858, 683). — Im Garkupfer (in den ersten Rosetten) wurde Nickeloxydul in mikroskopischen, grauschwarzen metallglänzenden Reguläroktaedern von 6,605 spec. Gew. beobachtet, die weder von Salz-, Salpeter- noch Salpetersalzsäure und nur wenig von siedender conc. Schwefelsäure angegriffen wurden, wohl aber durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali. Genth (*Ann. Pharm.* 53, 139. — *Pogg.* 74, 439). Sandberger (*Jahrb. d. nassau. Ver. f. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 752). Ueber ein an Nickeloxydul sehr reiches Rosettenkupfer s. *Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 1860, Nr. 12; *J. B.* 1860, 190.

Zersetzungen. Durch Glühen mit Kohle, mit Kohlenoxyd (vergl. III, 530, Darstellung), mit Wasserstoff, oder mit Kalium oder Natrium (etwas über dem Schmelzpuncte dieser Metalle, unter lebhafter Lichtentwicklung) zu Metall; durch Erhitzen mit Schwefel zu Schwefelmetall. — Das Nickeloxydul wird bei derselben Hitze durch Wasserstoff zu Metall reducirt, bei welcher es sich im Wasserdampf oxydirt. Despretz. Vergl. III, 530, Darstellung. Auch ein Gemenge von gleichen Maßen Kohlenoxyd und Kohlensäure reducirt das Nickeloxydul zu Metall und ist ohne Wirkung auf Metall. Laurent. Durch heftiges Glühen im trocknen Ammoniakgase wird Nickeloxydul zu schwarzem pulvrigem Metall reducirt. Vorster (*Einwirk. des Ammoniaks auf Nickel und Kobalt,* Göttingen, 1861, 21; *J. B.* 1861, 310). — Mit vielem kohlens. Natron in der inneren Löthrohrflamme zieht sich das Oxydul unter Reduction in die Kohle, und läßt sich durch Zerreiben und Schlämmen der Kohle in silberweißen magnetischen Theilchen erhalten; bei wenig kohlens. Natron bleibt das reducirte Nickel auf der Kohle, durch Waschen vom kohlens. Natron zu befreien. Berzelius.

			Klaproth.	Richter.	Thomson.	Rothoff.	Tupputi.	Erdmann u. Marchand.	Russell.
Ni	59	78,67	77	77,82	78	78,555	78,7	78,55	78,59
O	16	21,33	23	22,18	22	21,445	21,3	21,45	21,41
NiO	75	100,00	100	100,00	100	100,000	100,0	100,00	100,00

b. *Nickeloxydulhydrat.* — 1. Durch Zersetzung eines aufgelösten Nickelsalzes mittelst Kalis oder Natrons; durch Erhitzen der unlöslichen Nickelsalze mit wässrigem Kali oder Natron, und Ausziehen des mitniedergefallenen Alkalis durch kochendes Wasser. — 2. Durch Erhitzen des Nickeloxydul-Ammoniaks oder Fällung desselben mit Kalilauge. — Das nach (1) heiß gefällte hält hartnäckig kleine Mengen Säure zurück, nur aus dem salpeters. Salz erhält man es säurefrei. Rein wird es erhalten, wenn man bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit kaltem, dann mit ammoniakalischem, endlich mit heißem Wasser wäscht. Teichmann (*Ann. Pharm.* 156, 17). — Als grünes Krystallpulver scheidet es sich beim Stehen oder Kochen aus einer Lösung von kohlens. Nickeloxydul in überschüssigem Ammoniak. Pelouze u. Fremy. — Erscheint meistens in apfelgrünen voluminösen Flocken; fast geschmacklos, ein wenig in Wasser löslich. Tupputi. — Verliert sein Wasser bei stärkerem Erhitzen, nicht beim Kochen mit Wasser. Proust (*A. Gehl.* 6, 580). — Das frisch gefällte, noch alkalisch reagirende Nickeloxydulhydrat wird in schweflige Säure haltender Luft anfangs braun, dann schwarz, indem Nickeloxyd

entsteht, welches durch überschüssige schweflige Säure wieder zu Oxydul wird. C. WICKE (*Zeitschr. Chem.* 1865, 86; *J. B.* 1865, 726).

			PROUST.	SCHAFFNER.
4 NiO	300	76,92	78	
5 H^2O	90	23,08	22	23,55
$4Ni.O^2.H^2,H^2O$	390	100,00	100	

Das von SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 179) analysirte Hydrat war bei 100° getrocknet.

Nickeloxydulsalze. — Die Affinität des Oxyduls zu den Säuren ist geringer als die des Kobaltoxyduls. Man erhält die Salze durch Auflösen des Metalls und Oxyds in stärkeren Säuren, durch Behandeln des reinen, gewässerten oder kohlens. Oxyduls mit Säuren, durch doppelte Zersetzung. In kochender Salmiaklösung löst sich das Nickeloxydul unter Ammoniakentwicklung. DEMARÇAY. Die Nickelsalze sind im entwässerten Zustande meistens gelb oder fahlgelb, im wasserhaltenden smaragd- und apfelgrün, wenn nicht die Säure eine besondere Farbe besitzt. Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmen gelb. Die löslichen röthen, auch im völlig gesättigten Zustande, schwach Lackmus, schmecken süßlich herb, hintennach metallisch und wirken brechenerregend; die unlöslichen schmecken weniger metallisch. — Die Nickelsalze verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn sie flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch sehr schwierig. — Ueberschüssiges Zinkpulver fällt aus kochendem schwefels. Nickeloxydul oder Nickelchlorür unter Wasserstoffentwicklung alles Metall als schwarzes magnetisches Pulver. BECQUEREL. Zink fällt aus Nickelsalzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas grüne Flocken, bis sich ein Nickel-Zinksalz gebildet hat. TUPPUTI. Auch mit Kadmium und Zinn erhielt FISCHER (*Pogg.* 9, 265; 22, 495) grüne schleimige Flocken, jedoch nicht bei Anwendung von salpeters. Nickeloxydul.

Mit Borax in der äußeren Löthrohrflamme geschmolzen, bilden die Nickelverbindungen ein braunviolettes Glas, dessen Farbe beim Erkalten bei wenig Nickel fast ganz verschwindet, bei viel gelbbraun oder schwarz wird. In der inneren Flamme wird die Perle zuerst grau undurchsichtig durch ausgeschiedenes Nickel, dann wieder klar und farblos, indem sich das Nickel am Platindrath ansammelt und nach GENTH (*Ann. Pharm.* 60, 208) durch den Magnet erkannt werden kann. Ueber Flammenreactionen s. auch BUNSEN (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 780). Gegen kohlens. Natron verhalten die Nickelsalze sich wie Nickeloxydul. — Gelöste neutrale Nickelsalze der Mineralsäuren geben mit Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag; der geringste Säureüberschuß verhindert die Fällung. Aus schwach essigsauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Nickel als schwarzes Schwefelnickel; stark essigsaure Lösungen werden nicht gefällt. — Das einmal gefällte Schwefelnickel löst sich in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren nur sehr wenig, etwas mehr in kalten concentrirten, nicht in verdünnter Essigsäure. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 123). — Schwefelalkalimetalle fällen schwarzes Schwefelnickel, weit weniger oxydirbar als Eisensulfür, wenig, mit brauner Farbe, in gelbem (nicht in farblosem, H. ROSE) Schwefelammonium löslich; beim Stehen, durch Zusatz von wenig Essigsäure oder verdünnter Salzsäure scheidet sich das gelöste Schwefelnickel vollständig ab. WACKENRODER. Nach FRESENIUS (*J. pr. Chem.* 82, 261) befördert Salmiak die Fällung, während freies Ammoniak sie aufs Wesentlichste beeinträchtigt. — Auch gewässertes Schwefelmangan und Schwe-

felkobalt fällen aus den Nickelsalzen gewässertes Schwefelnickel. ANTHON. Bei Gegenwart von genug Kobalt wird das Nickel durch Schwefelammonium vollständig gefällt. H. ROSE. — Aus neutralen Nickelsalzen fällt unterschwefligs. Natron bei mehrstündigem Erhitzen (schnell im verschlossenen Rohr bei 120°) alles Nickel als Schwefelnickel, leichter bei Gegenwart von wenig Essigsäure, nicht wenn Salzsäure zugegen ist. Vergl. Schwefelnickel (III, 545). GIBBS.

Ammoniak fällt neutrale Nickelsalze grün, sehr unvollständig, der Niederschlag ist im überschüssigen Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Ammoniaksalze verhindern die Fällung gänzlich, daher auch saure Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt werden, sondern sich nur blau bis violett färben. Kalilauge fällt aus der blauen Lösung grünes Oxydulhydrat, wobei etwa vorhandenes Kobalt mit rother Farbe gelöst bleibt. — Kali oder Natron fällen alles Nickel als apfelgrünes alkalihaltendes, in überschüssigem Alkali nicht wieder lösliches Oxydulhydrat, nicht durch die Luft, leicht durch Chlornatron oxydirbar, in kohlens. Ammoniak (auch nach der Oxydation beim Kochen) mit blauer Farbe löslich. Ammoniaksalze verhindern die Fällung nicht, jedoch ist in diesem Fall viel mehr fixes Alkali nöthig. Weinsäure und viele andere organische Substanzen verhindern die Fällung durch Alkalien, nicht die durch Schwefelammonium. — Kohlens. Ammoniak giebt einen blaßgrünen, im Ueberschuß mit grünlichblauer Farbe löslichen Niederschlag. Kohlens. Kali oder Natron fällen einen ähnlichen Niederschlag, im Ueberschuß fast gar nicht [gar nicht, GIBBS (*Sill. Am. J.* [2], 44, 213; *Chem. Centr.* 1870, 61)], in kohlens. Ammoniak mit blauer Farbe löslich. — Kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia fällen die Nickelsalze nicht (kohlens. Baryt fällt nach langem Stehen theilweise, H. ROSE) in der Kälte, aber völlig beim Kochen. DEMARÇAY. Nach FUCHS (*Schw.* 62, 191) bewirkt der kohlens. Kalk auch in der Hitze keine Fällung. — Kobaltoxydulhydrat schlägt aus den Nickelsalzen beim Kochen Nickeloxydulhydrat nieder. ANTHON. Auch Bleioxydhydrat fällt Chlornickel oder salpeters. Nickeloxydul beim Kochen, und Zinnoxydulhydrat, sowie Quecksilberoxyd fällen Chlornickel. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251). — Phosphors. Natron fällt die Nickelsalze grünweiß. — Schwefligs. Kali (nicht Ammoniak) fällt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisches Salz. BERTHIER. Zusatz von essigs. Natron und Chlornatron verändert die Nickelsalzlösungen in der Kälte nicht, beim Sieden scheidet sich jede Spur Nickel als Oxydhydrat ab. POPP (*Ann. Pharm.* 131, 363; *J. B.* 1864, 275). — Aus kalkhaltigen Nickellösungen scheidet salpetrigs. Kali gelben salpetrigs. Nickeloxydul-Kali-Kalk, in kaltem Wasser auch bei Gegenwart von freier Essigsäure nur wenig löslich. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 385; *J. B.* 1866, 245).

Oxalsäure (nicht oxals. Kali) fällt aus den Nickelsalzen allmählich fast alles Nickel als grünweißes, pulvriges oxals. Salz. In conc. neutralen Lösungen ist bei Zusatz von viel starkem Weingeist die Fällung vollständig. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2], 44, 213; *J. B.* 1867, 849). Der Niederschlag, in Ammoniak gelöst, scheidet sich beim Stehen der Lösung an der Luft in Verbindung mit Ammoniak wieder ab, während bei Kobaltgehalt oxals. Kobaltoxydammoniak weit länger gelöst bleibt. LAUGIER. GMELIN. — Cyankalium fällt grünweißes Cyannickel, im Ueberschuß von Cyankalium leicht löslich, aus dieser Lösung wieder durch Salzsäure und (als Cyannickel oder Nickel-

oxydulhydrat) durch Quecksilberoxyd, nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalimetalle oder Aetzalkalien fällbar. Bei Gegenwart von Kobalt entsteht nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und nach dem Kochen beim Uebersättigen mit Salzsäure ein grünlichweißer Niederschlag, welcher neben Cyannickel Kobaltidcyannickel hält oder ganz aus letzterem besteht. — Versetzt man die Lösung von Cyannickelkalium mit Natron und Chlornatron, oder leitet man Chlor in die alkalische Lösung, so erhält man beim Erwärmen eine schwarze Fällung von Nickeloxydhydrat, während zugleich vorhandenes Kobalt nicht gefällt wird. Liebig (*Ann. Pharm.* 87, 128; *J. B.* 1853, 675). — Ferrocyankalium erzeugt in Nickeloxydulsalzen einen grünweißen, Ferridcyankalium einen gelbgrünen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. Letzterer löst sich leicht in Cyankalium und leicht in Ammoniak. Siehe Clarke (*Sill. Am. J.* Juli 1869; *Anal. Zeitschr.* 9, 383). — Die nicht in Wasser löslichen Nickeloxydulsalze lösen sich meistens in Salzsäure oder Schwefelsäure.

C. *Nickeloxyduloxyd.* — a. $6NiO,Ni^2O^3,H^2O$. — Bleibt beim Erhitzen des basisch-kohlens. Nickeloxyduls auf 300° als schwarzes Pulver, welches bei gelindem Glühen zwar Wasser, aber keinen Sauerstoff verliert. Hält 75,35 Proc. Ni, 2,65 H^2O (Rechn. 74,48 u. 2,84). H. Rose (*Pogg.* 84, 571; *J. B.* 1851, 306). — b. Nickeloxydulhydrat wird durch Wasserstoffhyperoxyd langsam in ein heller gefärbtes Oxyd übergeführt, welches Wasserstoffhyperoxyd nicht mehr, aber Jodkalium zersetzt. Nickeloxyd erzeugt mit Wasserstoffhyperoxyd unter stürmischer Sauerstoffentwicklung ein ähnliches hellgrünes Oxyd. Wahrscheinlich mit diesen Oxyden identisch ist der grüne Ueberzug, der sich auf metallischem, mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser befeuchteten Nickel bei Luftzutritt bildet. Selbst feuchtes Nickeloxydulhydrat erlangt an der Luft die Eigenschaft, angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Schönbein (*J. pr. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 173).

D. *Nickeloxyd.* Ni^2O^3. — a. *Wasserfreies.* — Sonst *Nickelhyperoxyd.* — Die *Nickelschwärze* ist vielleicht unreines Oxyd. Gmelin. — 1. Man erhitzt fein gepulvertes salpeters. Nickeloxydul unter beständigem Umrühren nicht bis zum Glühen. Berzelius. Vorster. — 2. Durch gelindes Erhitzen des kohlens. Oxyduls an der Luft. Proust. Vergl. C, a. — Schwarzes Pulver. Spec. Gew. 4,846, Herapath. — Wird bei (anhaltendem, Russell) Glühen unter Sauerstoffentwicklung zu Oxydul; löst sich in Salpeter- oder Schwefelsäure unter Sauerstoff-, in Salzsäure unter Chlorentwicklung, in wässrigem Ammoniak unter Entweichen von Stickstoff als Oxydul auf. Proust. Winkelblech (*Ann. Pharm.* 13, 259). Bei mäßigem Erhitzen im Wasserstoffstrome bildet sich gelbgraues, beim Erhitzen gelb werdendes Oxydul. So auch bei gelindem Erhitzen in trocknem Ammoniak; bei heftigem Erhitzen bleibt schwarzes pulvriges Metall. Vorster.

			Rothoff.	Lassaigne.	Vorster.
2 Ni	118	71,08	70,95	71,43	72,1
3 O	48	28,92	29,05	28,57	27,9
Ni^2O^3	166	100,00	100,00	100,00	100,0

b. *Gewässertes.* — α. $Ni^2O^3,2H^2O$. — Zuerst von Fischer (*Kast. Arch.* 16, 129) beobachtet. Wird wie die entsprechende Kobaltverbindung (III, 441) in braunschwarzen Schichten von 2,744 spec. Gew. erhalten. Gef. 54,8; 55,4; 56,4 Proc. Ni (Rechn. 54,55). Wernicke (*Pogg.* 141, 122). — β. $Ni^2O^3,3H^2O$. — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat oder kohlens. Nickeloxydul längere Zeit Chlor. Proust, Lassaigne. Ein Drittel des Nickels löst sich dabei als Chlornickel: $3NiO + Cl^2 = Ni^2O^3 + NiCl^2$. — 2. Man erwärmt

einen dieser Körper mit wässrigem Chlorkalk, PROUST, BÖTTGER, oder mit Chlornatron. DEMARÇAY. Auch wässriges Brom gibt mit dem Oxydul Bromnickel und Nickelhyperoxyd. BALARD. — Das frisch gefällte, noch freies Alkali haltende Oxydulhydrat wird in einer Atmosphäre von schwefliger Säure und besonders schnell durch Schütteln mit Luft und alkalischem schwefligs. Natron unter Ozonisation der Luft zu Oxydhydrat. C. WICKE (*Zeitschr. Chem.* 1865, 86; *J. B.* 1865, 267). — Schwarz, von glänzendem, muschligem Bruche, unter Wasser dunkelbraun. Läßt beim Glühen Oxydul. — In Wasserstoff auf 105° erhitzt, fängt es an Sauerstoff zu verlieren; die Einwirkung hört nach einiger Zeit auf und beginnt von Neuem lebhaft gegen 360°. W. MÜLLER. Verliert bei etwa 14tägigem Erhitzen auf 160 bis 180° (in trocknem Ammoniakstrom) 17,25 Proc. Wasser. (2 At. = 16,08). — Löst sich in wässrigem Ammoniak unter Stickgasentwicklung; mit wässrigem Ammoniak, schneller mit weingeistigem, auf 150° in verschlossenen Röhren erwärmt, wird es zu Nickeloxydul (gef. 77,9 Proc. Ni, 22,1 O; Rechn. 78,67 u. 21,33). VORSTER. — Feuchtes Nickeloxydhydrat wird durch arsenigs. Natron, durch überschüssige schweflige Säure, WICKE, durch neutrales schwefligs. Natron, W. SCHULTZE (*Jenaische Zeitschr.* 1, 428; *J. B.* 1864, 270), zu Oxydulhydrat reducirt. — Es wird von Säuren unter heftiger Einwirkung schnell als Oxydul gelöst; mit kalter wässriger Oxalsäure zerfällt es schnell in Kohlensäure und grünes pulvriges oxals. Nickeloxydul. WINKELBLECH. — Es läßt sich mit Kali- oder Natronlauge ohne Zersetzung kochen; aber beim Kochen mit reinem Wasser, oder Wasser, welches eine Spur Säure enthält, entwickelt es Sauerstoff unter lebhaftem Aufbrausen. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 254). S. auch E.

	β.			WINKELBLECH.
2 Ni		118	53,64	53,83
3 O		48	21,82	22,03
3 H^2O		54	24,54	24.13
$Ni^2.O^6.H^6$		220	100,00	100,00

E. *Nickelhyperoxyd.* Ni^4O^7. — Ueberschüssiges Chlornatron führt D, b bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung in diese Verbindung über, welche beim Erwärmen der Mischung unter Sauerstoffentwicklung wieder zu D, b reducirt, durch weiteren Zusatz von Chlornatron unter abermaliger Sauerstoffentwicklung aufs Neue gebildet wird: $2Ni^2O^3 + 2Na.O.Cl = Ni^4O^7 + 2NaCl + O$. Chlorentwicklung, wie sie WINKELBLECH beobachtete, findet nur bei unzureichendem Alkali statt. C. WICKE.

Nickel und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoffnickel.* — a. Hierher gehört das III, 530 beschriebene, durch Reduction des Nickeloxyduls mittelst Kohle erhaltene Nickel. — b. Nickel, auf Kohle vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, nimmt Kohle auf, und wird dadurch spröde und messinggelb, bleibt jedoch magnetisch. DÖBEREINER (*N. Tr.* 4, 1, 293). — c. Der magnetische Rückstand vom Glühen des Cyannickels ist entweder ein Gemenge oder eine Verbindung von Nickel und Kohlenstoff. — d. *Nickelgraphit.* — Bei der Reduction des Nickels durch Kohle zeigt sich das Metall mit zart krystallischen stahlgrauen abfärbenden fettig anzufühlenden, nicht in Salpetersäure löslichen Schuppen bedeckt. WILL. Ross u. IRVING (*Ann. Phil.* 18, 62 u. 149).

B. *Kohlensaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Das Oxydul und sein Hydrat nehmen aus der Luft unter grüner Färbung Kohlensäure auf. PROUST. — α. $3NiO,CO^2,6H^2O$. Natürlich als *Zaratit*, oft klein stalaktitisch, auch derb; glasglänzend smaragdgrün. Spec. Gew. 2,57 bis 2,69. Härte 3 bis 3,25. Analysen: SILLIMAN (*Sill. Am. J.* [2], 3, 407; *J. B.* 1847 u. 1848, 1225); SMITH u. BRUSH

(*Sill. Am. J.* [2], 16, 52; *J. B.* 1853, 850). — *β.* $5NiO,2CO^2,nH^2O$. — Durch Fällen eines Nickelsalzes mit kohlens. Alkali erhält man blaß apfelgrüne Flocken, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bald eine lockere erdige blaßgrüne Masse darstellen, bald, besonders wenn anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, eine dichte schwarzgrüne Masse von muschligem fettglänzendem Bruche. — Das erhaltene Salz ist immer ein basisches; aber sein Gehalt an Basis, Säure und Wasser ist sehr verschieden, je nach Anwendung von gesättigt- oder halbgesättigt-kohlens. Alkali, nach dem Verhältniß, der Temperatur des Gemisches und des Waschwassers. Vergl. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 13, 61). Setterberg (*Pogg.* 19, 56). Lefort (*J. Pharm.* [3], 15, 21; *J. B.* 1847 u. 1848, 444). H. Rose (*Pogg.* 84, 563; *J. B.* 1851, 306). S. auch kohlens. Nickeloxydul-Kali und -Natron. Jedoch scheint das Verhältniß $5NiO,2CO^2$ eine gewisse Beständigkeit zu haben. So ist der durch gesättigt-kohlens. Alkali kalt gefällte Niederschlag nach Lefort $5NiO,2CO^2,8H^2O$, nach H. Rose sowohl bei concentrirten wie bei verdünnten Lösungen $5NiO,2CO^2,5H^2O$ (bei 100° getrocknet); auch der aus concentrirteren Lösungen heiß gefällte hält bei 100° getrocknet $5NiO,2CO^2,5H^2O$. Dieselbe Verbindung erhielt Setterberg aus conc. Nickelchlorürlösung durch halbgesättigt kohlens. Kali unter fortwährendem Sieden. Dieses Salz hält bei 150° $3NiO,CO^2,3H^2O$, bei 200° $3NiO,CO^2,2H^2O$ nebst etwas Oxyd, bei 300° wird es zu schwarzem Ni^8O^9,H^2O. H. Rose. — Zersetzt sich im heißen Chlorstrome leicht unter Bildung gelber Blättchen von Chlorür. R. Weber (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148).

b. *Gesättigt.* — *α. Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt wässriges Nickelchlorür mit kohlens. Kalk 18 Stunden auf 150° in verschlossenem Rohre. 2. Aus Nickelchlorür und einer mit Kohlensäure übersättigten Lösung von gesättigt-kohlens. Natron. — Blaßgrüne durchsichtige mikroskopische Rhomboeder, in der Kälte durch conc. Salz- oder Salpetersäure nicht angreifbar. Senarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3], 30, 138; *J. B.* 1850, 225). — *β. Gewässertes.* — Aus halbgesättigtem kohlens. Natron oder Ammoniak und salpeters. Nickeloxydul wie das entsprechende Kobaltsalz (III, 445). — Mikroskopische Rhomboeder oder monoklinische Prismen ohne andere Formen. Verliert sehr leicht einen Theil des Wassers. Wird sehr schwierig natronfrei erhalten. H. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3], 35, 446; *J. B.* 1852, 325).

	α.		Sénarmont. (1)	Sénarmont. (2)
NiO	75	63,03		
CO^2	44	36,97	37,0	36,2
$Ni.O^2.CO$	119	100,00		

	β.		Deville. Mittel.
NiO	75	33,04	34,8
CO^2	44	19,38	19,9
6 H^2O	108	47,58	45,3
$Ni.O^2.CO,6H^2O$	227	100,00	100,0

Nickel und Bor.

Borsaures Nickeloxydul. — Borax schlägt aus Nickelsalzen ein blaß apfelgrünes, nicht in Wasser, aber in Schwefel-, Salz- und Salpetersäure lösliches Pulver nieder, Tupputi; zu einem hyacinthfarbigen Glase schmelzbar. Berzelius. Der aus gleichen At. Nickelvitriol und Borax kalt gefällte Niederschlag, gepreßt, aber nicht ausgewaschen, ist wesentlich $NiO,B^2O^3,2H^2O$, kalt gewaschen und bei 100° getrocknet $3NiO,2B^2O^3,5H^2O$. Aus siedenden Lösungen gefällt, hält der nur gepreßte Niederschlag wesentlich $2NiO,B^2O^3$ und Wasser. H. Rose (*Pogg.* 88, 299; *J. B.* 1852, 317). — Auch sechsfach-borsaures Natron fällt die Nickelsalze grünlich. Laurent.

Nickel und Phosphor.

A. *Phosphornickel.* — a. Ni^5P^2. — 1. Man wirft Phosphorstücke auf glühendes Nickel. PELLETIER. — 2. Man schmelzt Nickel mit Phosphorglas und Kohlenstaub, PELLETIER; oder 6 bis 8 Th. Nickelfeile oder Nickeloxydul mit 10 Th. Beinasche, 5 Quarzpulver und 1 Kohle in einem Kohlentiegel. BERTHIER. — Silberweiß, spröde, nach PELLETIER von nadelförmigem, nach LAMPADIUS und BERTHIER von blättrigem Gefüge. Viel leichtflüssiger als Nickel, nicht magnetisch. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Phosphor. Hält nach PELLETIER 83 Proc. Ni, 17 P, nach LAMPADIUS 87 Ni, 13 P, (Rechn. 82,63 u. 17,37).

b. Ni^2P. — Beim Weißglühen von $5NiO,2P^2O^5$ (s. D) in Wasserstoff bleiben 57,81 Proc. von dieser Verbindung. (Rechn. 36,53). Weißgrau, stark metallglänzend, löslich in Salpeter- und Salpetersalzsäure, nicht in Salzsäure. STRUVE (*N. Bull. Akad. St. Petersb.* 1, 468; *J. B.* 1860, 76).

			STRUVE.
2 Ni	118	79,2	77,28
P	31	21,8	21,09
Ni^2P	149	100,0	98,37

Die Nickelbestimmung fiel durch einen Zufall zu klein aus. STRUVE.

c. Ni^3P^2. — Man leitet Phosphordampf über glühendes (durch Wasserstoff reducirtes, SCHRÖTTER) Nickel. H. DAVY. — 2. Man erhitzt Nickelchlorür oder Schwefelnickel im Phosphorwasserstoffstrome. H. ROSE (*Pogg.* 24, 332). Auch durch Glühen von gesättigt-phosphors. Nickeloxydul im Wasserstoffstrome erhält man nach H. ROSE dieses Phosphornickel, dagegen liefert nach STRUVE das durch überschüssiges phosphors. Natron gefällte und geglühte phosphors. Nickeloxydul bei Weißglühen in Wasserstoff b. — Nach (1) weißgrau, krystallisch, von 5,99 spec. Gew., SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 2, 304; *J. B.* 1849, 246); nach (2) schwarz, wird nicht von Salzsäure angegriffen, von Salpetersäure leicht gelöst. H. ROSE. SCHRÖTTER.

			SCHRÖTTER. (1)	H. ROSE. (2)
3 Ni	177	73,81	73,52	72,41
2 P	62	26,19	26,48	27,59
Ni^3P^2	239	100,00	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Nickeloxydul.* — Man sättigt die kalte wässrige Säure mit frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat, H. ROSE (*Pogg.* 12, 91), oder zersetzt schwefels. Nickeloxydul durch unterphosphorigs. Baryt. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3], 16, 198). Ausgezeichnete reguläre Krystalle. RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 494). Die Lösung liefert beim Verdampfen im Vacuum undeutliche grüne Würfel, H. ROSE, Reguläroktaeder, minder groß als Kobaltsalz. WURTZ. Verdampft man die wässrige Lösung bei 100°, so wird ein Theil des Nickels unter Wasserstoffentwicklung reducirt; bei plötzlichem Erhitzen der zerriebenen und leicht befeuchteten Krystalle auf 120° ist die Reduction vollständig. — Verliert bei 100° im Luftstrom 35,5 Proc. Wasser (6 At. = 36,36). WURTZ. Beginnt zwischen 130 und 140° sich zu zersetzen; beim Glühen entweichen $^2/_5$ ($^3/_4$? KR.) des Wasserstoffs frei, $^3/_5$ an Phosphor gebunden; der schwarze, in Salzsäure unlösliche Rückstand

hält $^5/_6$ sämmtlichen Phosphors und ist ein Gemenge von Phosphornickel und metaphosphors. Nickeloxydul. RAMMELSBERG. Also wohl $3[Ni.O^2.(PH^2O)^2]$ $= 2[Ni.O^2.(PO^2)^2] + NiP + PH^3 + 9H$. KR.

			WURTZ.
NiO	75	25,25	24,92
2 P	62	20,88	
16 H	16	5,39	5,42
9 O	144	48,48	
$Ni.O^2.(PH^2O)^2,6H^2O$	297	100,00	

C. *Phosphorigsaures Nickeloxydul.* — Die durch Auflösen von Phosphorchlorür in Wasser, theilweises Neutralisiren mit Ammoniak und Vermischen mit Nickelchlorür erhaltene Flüssigkeit setzt das Salz nach einigem Stehen in Krystallschuppen ab. H. ROSE. Durch Eintragen von kohlens. Nickeloxydul in die Lösung von Phosphorchlorür, theilweises Neutralisiren mit Soda und Erhitzen erhält man es als grünen Niederschlag, welcher heiß gewaschen und getrocknet als grünes Pulver erscheint. Verliert bis zu 250° zwischen 24,53 und 28,52 Proc. = 6 At. Wasser (Rechn. = 26,86 Proc.), von dem die Hälfte (gef. 12,31 bis 15,84; Rechn. 13,43) schon neben Vitriolöl fortgeht. RAMMELSBERG. Das getrocknete Salz in einer Retorte geglüht, liefert Wasser und phosphorfreies Wasserstoffgas, H. ROSE (*Pogg.* 9, 41); das bei 300° getrocknete Salz färbt sich dunkel, giebt Wasserstoff ohne Wasser aus und läßt pyrophosphors. Nickeloxydul mit Spuren Phosphornickel. Beim Abdampfen mit Salpetersäure bleiben 97,44 bis 98,98 Proc. des getrockneten Salzes an pyrophosphors. Nickeloxydul (Rechn. 98,64). RAMMELSBERG (*Pogg.* 131, 369; *J. B.* 1867, 143).

	Getrocknet.		RAMMELSBERG. Mittel (7).
2 Ni	118	39,86	39,15
4 H	4	1,35	
2 P	62	20,95	20,14
7 O	112	37,84	
$Ni^2.O^4.P^2H^4O^3$	296	100,00	

D. *Orthophosphorsaures Nickeloxydul.* — a. *Gesättigt.* — Aus einem Nickelsalz und $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron. Blaß apfelgrüne Flocken oder smaragdgrüne Krystallkörner. Nicht in Wasser, leicht in Säuren löslich. Nach RAMMELSBERG erhält man sowohl bei Ueberschuß von Nickelsalz, wie von phosphors. Salz diese Verbindung. Nach dem Glühen schwach gesintert und gelb, RAMMELSBERG (*Pogg.* 68, 383); wird nach längerem Glühen ohne Gewichtsverlust braun. STRUVE. Liefert durch Glühen in Wasserstoff Ni^3P^2, H. ROSE, Ni^2P. STRUVE.

	Lufttrocken.		RAMMELSBERG. Mittel.
3 NiO	225	45,64	44,63
P^2O^5	142	28,80	
7 H^2O	126	25,56	26,45
$Ni^3.O^6.(PO)^2,7H^2O$	493	100,00	

	Geglüht.		STRUVE.
5 NiO	375	56,9	57,27
2 P^2O^5	284	43,1	42,73
$5NiO,2P^2O^5$	659	100,0	100,00

b. *Saures.* — Conc. Phosphorsäure wirkt nicht auf das Metall, verdünnte löst es in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung. Vergl. auch E.

E. *Pyrophosphorsaures Nickeloxydul.* — Man fällt schwefels. Nickeloxydul durch pyrophosphors. Natron. Hellgrünes Pulver, nach dem Glühen

gelb. Löst sich in Mineralsäuren, pyrophosphors. Natron und Ammoniak. Hält das Nickel Kobalt, so fällt Weingeist aus der ammoniakalischen Lösung nur die Kobaltverbindung, das Nickelsalz bleibt in Lösung. — Löst man den Niederschlag in wässriger schwefliger Säure und kocht, so wird das Salz krystallisch gefällt; wenn es Kobalt enthielt, so fällt das Kobaltsalz zuerst nieder. Verliert nach dem Trocknen bei 110° beim Glühen 26,05 Proc. Wasser. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 158; *J. B.* 1847 u. 1848, 350). Zerfällt mit Wasser auf 280 bis 300° erhitzt in saures orthophosphors. Nickeloxydul, welches gelöst bleibt, und in niederfallendes gesättigt-phosphors. Salz. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, 795; *J. B.* 1852, 319).

	Geglüht.		SCHWARZENBERG.
2 NiO	150	51,23	51,3
P^2O^5	142	48,77	48,7
$Ni^4.O^4.P^2O^3$	292	100,00	100,0

F. *Metaphosphorsaures Nickeloxydul.* — a. *Dimetaphosphorsaures.* — Man mischt Nickeloxydul mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt im Platintiegel auf 316°. Grünlichgelbes Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich. MADDRELL (*Ann. Pharm.* 61, 58; *J. B.* 1847 u. 1848, 355).

			SCHWARZENBERG.
NiO	75	34,48	34,4
P^2O^5	142	65,52	65,6
$Ni.O^2.P^2O^4$	217	100,00	100,0

a. *Hexametaphosphorsaures.* — Schwefels. Nickeloxydul wird nicht durch hexametaphosphors. Natron gefällt. Nickelchlorür giebt einen grünlichweißen, in Ueberschuß des Natronsalzes löslichen Niederschlag, der sich beim Schütteln als ölige Tropfen absetzt. H. ROSE (*Traité chim. anal.*, Paris 1859, 1, 535).

Nickel und Schwefel.

A. *Halb-Schwefelnickel.* Ni^2S. — Man leitet über glühendes schwefels. Nickeloxydul Wasserstoff. Die Zersetzung erfolgt schnell, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wasser und zuletzt auch von etwas Schwefelwasserstoff. 100 Th. trocknes schwefels. Nickeloxydul lassen 48,28 Halb-Schwefelnickel (Rechn. 48,39). ARFVEDSON. Dieselbe Verbindung, aber von nicht ganz constanter Zusammensetzung, bildet sich beim Glühen von B, b, oder von trocknem Nickelvitriol, mit Schwefel gemengt, in Wasserstoff. H. ROSE (*Pogg.* 110, 31; *J. B.* 1860, 643). — Blaßgelb, metallisch, halbgeschmolzen, spröde; ziemlich magnetisch. — Löst sich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Schwefel; schwierig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff [und Wasserstoff] in conc. Salzsäure, selbst in der Wärme nicht in verdünnter. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 65). Hierher gehört wahrscheinlich auch das von BERTHIER durch Weißglühen von schwefels. Nickeloxydul im Kohlentiegel erhaltene gelblich grauweiße, sehr glänzende, sehr spröde, sehr magnetische Schwefelnickel, von nach einer Richtung blättrigem, nach den übrigen körnigem Bruche, welches von 100 Th. trocknem schwefels. Nickeloxydul nur 52 betrug.

B. *Einfach-Schwefelnickel.* — a. *Wasserfreies.* — Natürlich als *Millerit.* — 1. Nickel verbindet sich mit Schwefel beim Erhitzen unter starker Feuerentwicklung. PROUST, H. ROSE. Die Verbindung erfolgt nahe über dem Schmelzpuncte des Schwefels. Nickelstaub entzündet sich beim Fallen in eine Glasröhre, welche mit Schwefeldampf gefüllt ist. Ein Gemenge von gleichen Atomen

Nickelstaub und Schwefelmilch, in einer Glasröhre am obern Ende mit einer glühenden Kohle berührt, entzündet sich und brennt bis auf den Boden der Röhre fort. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 20, 36). — 2. Man erhitzt Nickeloxydul mit Schwefel. TUPPUTI. — 3. Man leitet über glühendes Nickeloxydul Schwefelwasserstoff, wobei 100 Th. Oxydul 121,3 Schwefelnickel liefern (Rechn. 121,33). ARFVEDSON. — 4. Man glüht bei abgehaltener Luft das gewässerte Schwefelnickel. TUPPUTI. — 5. Man erhitzt Lösungen von Nickelchlorür und Schwefelkalium in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3], 30, 142; *J. B.* 1850, 266).

Nach (1 u. 2) geschmolzen, speisgelb, spröde, von unebenem Bruche, nicht magnetisch. TUPPUTI. H. ROSE. Nach (3) dunkelgraues, nicht magnetisches Pulver, strengflüssiger als Halb-Schwefelnickel. ARFVEDSON. Nach (4) bronzefarben, GIBBS; nach (5) schwarzgrau, amorph, in trockner Luft haltbar. SÉNARMONT. — Wird durch Glühen an der Luft in eine grüne Masse (basisch-schwefels. Nickeloxydul?) verwandelt. Wird durch Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas langsam in Phosphornickel und Schwefelwasserstoff zersetzt, H. ROSE; nicht durch Wasserstoffgas in der Glühhitze zersetzbar, H. ROSE (*Pogg.* 4, 129), ARFVEDSON. Verliert, in einem Strom von Wasserdampf geglüht, nur sehr wenig Schwefel. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 280). Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). — Löst sich in Salpetersäure und Salpetersalzsäure, wobei der Schwefel theils abgeschieden, theils in Schwefelsäure verwandelt wird. Löst sich nicht in Salzsäure und Schwefelsäure. — Der *Millerit (Haarkies)* ist messing- bis bronzegelb, krystallisirt hexagonal-rhomboedrisch. Es sind beobachtet die Rhomboeder R, —R, ½R, —½R, —3R und die Prismen ∞R, ∞P2, ∞P3/2. — R : R = 144°8'; R : ∞R = 110°50'; ∞R : —3R = 138°47'; ½R : ½R = 161°22'. Spaltbar parallel R. MILLER (*Phil. Mag. J.* 6, 104; 20, 378). Gewöhnlich haarförmig. Spec. Gew. 4,6 bis 5,65. Härte 3 bis 3,5. Hält gewöhnlich Kobalt, Kupfer und Eisen in kleinen Mengen. Analysen von ARFVEDSON (*Stockh. Akad. Handl.* 1822, 427); RAMMELSBERG (*Handwörterb.* 1. Suppl., 67); GENTH (*Sill. Am. J.* [2], 33, 195); auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 57.

			E. DAVY. (1)	SÉNARMONT. (5)		RAMMELSBERG. Saalfeld.
Ni	59	64,84	66			61,34
S	32	35,16	34	36,0		35,79
					Fe	1,73
					Cu	1,14
NiS	91	100,00	100			100,00

b. *Gewässertes.* — 1. Aus neutralen mineralsauren Nickelsalzen oder aus Nickelsalzen organischer Säuren durch Schwefelwasserstoff. Vergl. Nickeloxydulsalze. — 2. Aus sämmtlichen Nickelsalzen durch Schwefelammonium. — 3. Aus neutralen Nickelsalzen beim Sieden mit unterschwefligs. Natron (sehr schnell in verschlossenen Röhren bei 120°). GIBBS (*Sill. Am. J.* [2], 37, 346; *J. B.* 1864, 183). — Nach (1) und (2) braunschwarz, in vertheilter Form grünlich. — Verwandelt sich durch Glühen unter Entwicklung von schwefliger Säure [?] und sehr wenig Wasser in Schwefelnickel. TUPPUTI. Wird, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, zu basisch- [?] schwefels. Nickeloxydul, TUPPUTI, unter grüner Färbung. WACKENRODER. Fällt aus schwefels. Kadmiumoxyd, essigs. Bleioxyd, Eisenchlorid, schwefels. Kupferoxyd und salpeters. Silberoxyd Schwefelmetall. ANTHON. Löst sich im noch feuchten Zustande in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER. Löst sich schwierig in

Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung, höchst wenig in Essigsäure, etwas mehr in wässrigem Ammoniak und Schwefelalkalimetallen, aus denen es beim Aussetzen an die Luft oder beim Sättigen mit Essigsäure wieder niederfällt. — Nach (3) schwarz, dicht, unveränderlich an der Luft und beim Auswaschen; wird beim Glühen dunkel bronzefarben; wird durch conc. Schwefelsäure oder kochende Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure zu schwefels. Salz oxydirt. GIBBS.

C. *Vierdrittel-Schwefelnickel.* — 1. Aus den Lösungen von Chlornickel und Mehrfach-Schwefelkalium beim Erhitzen auf 160° im zugeschmolzenen Rohr. Schwarzgrau, in trockner Luft unveränderlich. SÉNARMONT. — 2. Man erhitzt Nickel mit wässriger schwefliger Säure, oder mit einer neutralen Lösung von schwefligs. Natron auf 200° im verschlossenen Rohr. So erhält man würfelähnliche Rhomboeder. Bei Anwendung von schwefligs. Natron scheidet sich zuerst Nickeloxydul ab. GEITNER (*Ann. Pharm.* 139, 354; *J. B.* 1864, 140).

			SÉNARMONT. (1)	GEITNER. (2)
3 Ni	177	58,03		57,7
4 S	128	41,97	41,7	42,6
Ni^3S^4	305	100,00		100,3

Das aus Nickelsalzen durch gelbes Schwefelammonium gefällte gewässerte Schwefelnickel, mehr als 1 At. Schwefel haltend, bleibt an der Luft schwarz, löst sich sehr wenig in verdünnten Mineralsäuren, und gar nicht in Essigsäure und Schwefelammonium. WACKENRODER.

D. *Zweifach-Schwefelnickel.* — Durch starkes Glühen von kohlens. Nickeloxydul mit Schwefel und kohlens. Kali und Auswaschen mit Wasser erhält man dunkeleisengraues, zart anzufühlendes Zweifach-Schwefelnickel. Dasselbe wird durch Chlorgas leicht in Chlorschwefel und 105,78 Proc. Nickelchlorür (Rechn. 105,69) zersetzt. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 75).

			FELLENBERG.
Ni	59	47,97	48,72
2 S	64	52,03	51,28
NiS^2	123	100,00	100,00

E. *Unterschwefligsaures Nickeloxydul.* $Ni.O^2.S^2O,6H^2O$. — 1. Das Nickel löst sich in wässriger schwefliger Säure, gleich dem Zink, ohne Gasentwicklung zu schwefligs. und unterschwefligs. Nickeloxydul. Beim Abdampfen der grünen Flüssigkeit erhält man zuerst Krystalle von schwefligs., dann mehr gelbgrüne von unterschwefligs. Nickeloxydul; die übrige Mutterlauge zerfällt beim Erhitzen in schweflige Säure, Schwefel, Schwefelnickel und schwefels. Nickeloxydul. FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* [3], 4, 333). — 2. Durch Fällen des unterschwefligs. Strontians mit schwefels. Nickeloxydul und Verdunsten des grünen Filtrats über Vitriolöl erhält man unter geringer Zersetzung und Ausscheidung von Schwefelnickel luftbeständige grüne Krystalle von der Form der unterschwefligs. Magnesia. Sie verwandeln sich schon unter 100° in eine halbflüssige Masse, welche bei steigender Hitze Wasser, schweflige Säure und Schwefel entwickelt, und 32,73 Proc. reines Schwefelnickel (Rechn. 32,62) als gelbe zusammengesinterte Masse läßt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 306).

F. *Schwefligsaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Fällt beim Kochen der Nickelsalze mit schwefligs. Kali nieder, und wird beim Auswaschen noch basischer. BERTHIER. S. auch C, 2.

b. *Neutrales.* — *α.* NiO,SO²,4H²O. — 1. Leitet man schweflige Säure zu in Wasser vertheiltem Nickeloxydulhydrat, bis sich fast alles gelöst hat, so bleibt eine kleine Menge dieses Salzes als in Wasser unlöslösliches, in Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure lösliches krystallisches Pulver. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259). — 2. Man leitet schweflige Säure zu in Wasser suspendirtem kohlens. Nickeloxydul, filtrirt und kocht, wodurch sich kleine grünliche Krystalle abscheiden. MUSPRATT (*Phil. Mag. J.* [3] 30, 414). RAMMELSBERG konnte dieses Salz nicht erhalten.

			MUSPRATT. (1)	MUSPRATT. (2)
NiO	75	35,55	35,52	
SO²	64	30,33	30,15	
4 H²O	72	34,12	34,33	34,55
Ni.O².SO,4H²O	211	100,00	100,00	

β. NiO,SO²,6H²O. — 1. Die aus der Lösung des Nickels in wässriger schwefliger Säure zuerst anschießenden Krystalle. S. E, 1. FORDOS u. GÉLIS. — 2. Die nach b, 1 erhaltene Lösung von Nickeloxydulhydrat in schwefliger Säure liefert bei allmählichem Verdunsten schöne tetraedrische Krystalle, MUSPRATT, beim Verdampfen im Wasserbade eine undeutliche krystallische Masse. RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 391). — In Wasser unlöslich, in schwefligs. Wasser löslich. Beim Erhitzen mit Wasser wird das durchscheinende Salz undurchsichtig, wohl unter Wasserabgabe. Beim Erhitzen für sich schmilzt es unter Wasserabgabe, wird dann wieder fest und dunkler, giebt schweflige Säure ab und läßt einen graugrünen Rückstand von schwefels. Nickeloxydul, Nickeloxydul und viel Schwefelnickel. RAMMELSBERG. Läßt bei heftigem Glühen 30,48 Proc. Nickeloxydul. FORDOS u. GÉLIS.

			FORDOS u. GÉLIS. (1)	MUSPRATT. (2)	RAMMELSBERG. (3)
NiO	75	30,36	30,48		30,60
SO²	64	25,91	25,66		
6 H²O	108	43,73		44,08	
Ni.O².SO,6H²O	247	100,00			

G. *Unterschwefelsaures Nickeloxydul.* — Durch Zersetzung von unterschwefels. Baryt mit schwefels. Nickeloxydul und Verdunsten des Filtrats erhält man grüne lange Säulen, welche beim Erhitzen in schweflige Säure und schwefels. Nickeloxydul zerfallen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 295). Triklinisch. Spec. Gew. 1,908. TOPSÖE (*Privatmittheilung*).

			RAMMELSBERG.	TOPSÖE.
NiO	75	22,93	22,02	22,73
S²O⁵	144	44,04		
6 H²O	108	33,03		
Ni.O².S²O⁴,6H²O	327	100,00		

Dagegen hält das Kobaltsalz 8 At. Wasser, von denen es 2 neben Schwefelsäure oder Chlorcalcium verliert. Es krystallisirt ebenfalls triklinisch, aber in anderen Formen, wie G. Spec. Gew. 1,8155. TOPSÖE (Zusatz und Berichtigung zu III, 451).

H. *Schwefelsaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — 1. Durch gelindes Glühen des Salzes b. TUPPUTI. — 2. Durch Fällen seiner wässrigen Lösung mittelst einer unzureichenden Menge von fixem Alkali. BERZELIUS. — Nach (2) grünes, sehr wenig in Wasser lösliches und alkalisch reagirendes Pulver. BERZELIUS.

b. *Neutrales.* — *α. Wasserfreies.* — Durch gelindes Glühen der gewässerten Salze. Hellgelb. Wird in höherer Temperatur ohne zu schmelzen durch Säureverlust zu a, und verliert erst in der Rothglühhitze fast alle Säure. Bei dunkelm Glühen mit Kohle entwickelt es Kohlensäure und schweflige Säure zu gleichen Maßen, und läßt metallisches Nickel mit sehr wenig Schwefelnickel. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 68). Wird an feuchter Luft grün. — Spec. Wärme 0,216. PAPE.

			BERTHIER.	TUPPUTI.
NiO	75	48,39	47,8	46,6
SO^3	80	51,61	52,2	53,4
$Ni.O^2.SO^2$	155	100,00	100,0	100,0

β. Gewässertes. — Durch Auflösen des Nickels oder des reinen oder kohlens. Oxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Eisessig fällt die Lösung vollständig. PERSOZ. Unlöslich in Weingeist und Aether. 100 Th. Wasser lösen bei

2°	16°	20°	23°	31°	41°	50°	53°	60°	70°
30,4	37,4	39,7	41	45,3	49,1	52	54,4	57,2	61,9

Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). — 100 Th. der bei 11 bis 14° gesättigten Lösung halten 28,84, der bei 18 bis 20° gesättigten 30,77 Th. wasserfreies Salz. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 53, 2, 221; *J. pr. Chem.* 103, 114; *J. B.* 1866, 58; 1868, 36). — Ueber die verschiedenen Formen, in welchen der Nickelvitriol aus übersättigten Lösungen durch Berührung mit verschiedenen Krystallen anschießt, s. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4], 9, 173; *Bull. Soc. Chim.* [2], 8, 3 u. 65).

αα. NiO,SO^3,H^2O. — Bleibt beim Erhitzen von *γγ* auf 103°,3. GRAHAM. Spec. Wärme 0,237. PAPE. Verliert sein Wasser erst bei 279°,4. GRAHAM.

ββ. $NiO,SO^3,6H^2O$. — Dimorph, tetragonal und monoklinisch. MARIGNAC (*Recherches sur les formes crist.*, Genève 1855, 42; *J. B.* 1855, 412.) — Das *tetragonale* Salz bildet sich 1. vorzüglich in überschüssige Säure haltenden Flüssigkeiten, so beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in Wasser, welche ihr halbes Gewicht Vitriolöl hält, zwischen 15 und 18°, BROOKE u. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, 437; *Pogg.* 6, 193); PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3], 16, 252); auch aus mit conc. Salzsäure versetzter Lösung. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 438; *J. B.* 1860, 191). — 2. In heißer Lösung, MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 146); zwischen 15 und 20°, MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 326); in neutraler Lösung bei 30 bis 40°. MARIGNAC. — 3. Salz *γγ* verwandelt sich an der Luft, PHILLIPS u. COOPER, im directen Sonnenlicht oder bei 20 bis 30° unter Beibehaltung der äußeren Form in ein (bläuliches, MARIGNAC) Aggregat von Quadratoktaedern, MITSCHERLICH, und zwar unter Verlust von einem Atom, PHILLIPS u. COOPER (*Pogg.* 6, 194 u. 198), von 6,87 Proc. Wasser (Rechn. 6,62). MARIGNAC. Auch in verschlossenen Röhren erleidet Salz *γγ* im Sonnenlicht diese Veränderung, indem sich Wassertropfen im Rohr absetzen und das vorher trockne Salz sich mit Wasser getränkt zeigt. MARIGNAC. — 4. Das monoklinische Salz wird bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gewichtsverlust undurchsichtig und bläulich, wahrscheinlich indem es sich in tetragonales verwandelt. MARIGNAC.

Die bläulichen Krystalle zeigen pyramidalen Habitus. Vorherrschend ist die Protopyramide P, deren Polecken das basische Pinakoid abstumpft. Daneben erscheinen die stumpferen Pyramiden $^1/_2$P und $^1/_3$P, die Deuteropyramiden P∞ und $^2/_3$P∞, letztere eine Zone bildend mit einem P und einem $^1/_2$P aus benachbarten Oktanten, sowie das Deuteroprisma ∞P∞. P (Mittelkante) = *139°17',5; P : 0P = 110°21'; P : P∞ = 138°28',5; P : ∞P∞ = 131°30',5; $^1/_2$P : 0P = 126°35'; $^1/_2$P : ∞P∞ = 124°36'; $^1/_2$P : P = 163°46'; $^1/_3$P : 0P = 138°4'; $^1/_3$P : ∞P∞ = 118°4'; $^1/_3$P :

P = 152°17′; P∞ : 0P = 117°41′; P∞ : ∞P∞ = 152°19′; ²/₃P∞ : 0P = 128°12′; ²/₃P∞ : ∞P∞ = 141°48′; ²/₃P∞ : ∞P∞ = 169°29′. Spaltbar parallel 0P, undeutlicher parallel ∞P∞. MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 323; 12, 144); BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 437; *Pogg.* 6, 196). Messungen weichen davon in einzelnen Winkeln bis zu 20′ ab; MARIGNAC (*a. a. O.* 46) bestätigt ohne genauere Angaben die Messungen seiner Vorgänger. — Ueber das thermische Verhalten s. LANG (*Wien. Akad. Ber.* 54 [2], 163; *J. B.* 1866, 6; *Pogg.* 135, 29; *J. B.* 1868, 58); über optisches Verhalten und Diathermansie s. REUSCH (*Pogg.* 91, 317; *J. B.* 1854, 155).

Das *monoklinische* Salz schießt bei 50 bis 70° in grünen Krystallen an, weniger hart und trocken als das tetragonale. Bildet sich besonders groß krystallisch und beständig aus Lösungen, welche Nickelchlorür und freie Salzsäure halten. Nach dem Abgießen der Mutterlauge bei 40 bis 50° zu trocknen. Bei 40° beständig; bei gewöhnlicher Temperatur werden die Krystalle bläulich und undurchsichtig. MARIGNAC. S. oben. Von tafelartigem Habitus durch Vorwalten von 0P, isomorph mit dem entsprechenden Magnesiasalze. Als Randflächen der rhombischen Tafeln erscheinen: —²/₃P, —P, ∞P, 2P, P, ²/₃P, ¹/₂P; in der Zone der Orthodiagonale liegen: —P∞, —2P∞, ∞P∞, 2P∞, ³/₂P∞, P∞. —∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *72°44′; 0P : —²/₃P = 129°14′; 0P : —P = *119°49′; 0P : ∞P = *94°54′; 0P : 2P = 81°1′; 0P : P = 68°7′; 0P : ²/₃P = 57°10′; 0P : ¹/₂P = 48°21′; —²/₃P : —²/₃P = 102°30′; —P : —P = 90°58′; 2P : 2P = 74°4′; P : P = 82°50′; ²/₃P : ²/₃P = 94°28′; ¹/₂P · ¹/₂P = 105°42′; 0P : —P∞ = 134°13′; 0P : —2P∞ = 119°13′; 0P : ∞P∞ = 98°17′; 0P : 2P∞ = 74°59′; 0P : ³/₂P∞ = 67°54′; 0P : P∞ = 55°43′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 20′ ab. MARIGNAC (*a. a. O.* 47).

			Tetragonal.					Monoklinisch.	
				MITSCHERLICH.				MARIGNAC.	
			PHILLIPS.	a.	b.	PIERRE.	MARIGNAC.	a.	b.
NiO	75	28,52	26,2			28,34	28,32	27,79	
SO^3	80	30,42	30,0	29,88	30,14	30,48	30,42	29,82	
6 H^2O	108	41,06				41,22	41,43	41,84	41,08
$Ni.O^2.SO^2,6H^2O$	263	100,00				100,04	100,17	99,45	

Das von MITSCHERLICH untersuchte Salz a war aus warmer Lösung erhalten, b durch Aussetzen des Salzes γγ an die Sonne. Salz b von MARIGNAC war in einer auf 40° erwärmten Reibschale zerrieben. — PHILLIPS u. COOPER geben an, daß das quadratische Salz 1 At. Wasser weniger, als γγ halte; MITSCHERLICH sagt nicht, daß die Veränderung, welche das Salz γγ im Sonnenlicht erleidet, ohne Gewichtsänderung geschehe. Nichts desto weniger wurden später das quadratische Salz und γγ als gleich zusammengesetzt betrachtet, bis MARIGNAC die wirklichen Verhältnisse feststellte. Zwar gab schon PIERRE dem quadratischen Salz die richtige Formel, doch wurde seine Angabe nicht beachtet.

γγ. $NiO,SO^3,7H^2O$. — Natürlich als *Morenosit*. — Durch Krystallisation des quadratischen Salzes *ββ* aus reinem Wasser bei 15 bis 20°. Smaragdgrün. Rhombisch, isomorph mit Bittersalz und anscheinend, wie dieses, hemiedrisch. In der Zone der Hauptaxe liegen: ∞P, $\infty P\breve{2}$, $\infty P\breve{\infty}$, von welchen ∞P vorherrscht; nach oben wird der Krystall von P und den zugehörigen Domen $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$ begrenzt; außerdem erscheinen $2P\bar{\infty}$ und $2P\breve{2}$, letzteres anscheinend hemiedrisch. — $\infty P\breve{\infty}$: $\infty P\breve{2}$ = 153°0′; $\infty P\breve{\infty}$: ∞P = 134°28′; ∞P : ∞P = 91°4′; $\infty P\breve{2}$: $\infty P\breve{2}$ = 54°0′; ∞P : P = 128°55′; $P\breve{\infty}$: P = 153°22′; $P\breve{\infty}$: $2P\breve{2}$ = 134°55′; P : P (makrodiag. Polk.) = *126°44′; $P\breve{\infty}$: $P\breve{\infty}$ = 121°2′; $P\bar{\infty}$: $P\bar{\infty}$ = 120°6′; $2P\bar{\infty}$: $2P\bar{\infty}$ = 81°54′; $\infty P\breve{\infty}$: P = 116°6′; P : P (brachyd. Polk.) = 127°48′; ∞P : $2P\breve{2}$ = 138°29′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 18′ ab. MARIGNAC (*a. a. O.*, 47). Spec. Gew. 1,931, SCHIFF, des natürlichen 2,004. FULDA. Spec. Wärme 0,341. PAPE. Schmeckt herb. Verliert im Sonnenlichte 1 At. Wasser (s. *ββ*); bei 100° 27 Proc. (4 At. = 26,76), v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 305); bei 103°,3 6 At. Wasser, erst bei 279°,4 das

siebente. GRAHAM. Wird bei 200 bis 250° grünlich gelb und verliert allmählich alles Wasser. PIERRE.

			PHILLIPS.	TUPPUTI.	MITSCHERL.	THOMSON.	MARIGNAC:
NiO	75	26,69	26,30	25,63		24,64	26,38
SO^3	80	28,47	28,16	29,37		29,20	28,47
7 H^2O	126	44,84		45,00	45,6	45,99	44,88
$Ni.O^2.SO^2,7H^2O$	281	100,00		100,00		99,83	99,73

Analysen des natürlichen Nickelvitriols von FULDA u. KÖRNER (*Ann. Pharm.* 131, 217).

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnickel.* — Nickelsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium ein dunkelbraunrothes Gemisch, welches in 24 Stunden schwarze Flocken absetzt und braungelb wird. BERZELIUS.

Nickel und Selen.

A. *Selennickel.* — Durch Erhitzen von dünnen Schichten Nickel im Selendampf. Silberweiß, metallglänzend, spröde, nicht magnetisch. Krystallisirt anscheinend regulär. Spec. Gew. 8,46. Luftbeständig. Bei starker Glühhitze schmilzt es und giebt dann Selen aus. Unter Borax geschmolzen, liefert es eine schön goldgelbe metallische Masse mit gestreifter Oberfläche. Wird nicht von Wasser, verdünnter oder conc. Salzsäure, von Salpetersäure langsam, von Salpetersalzsäure vollständig gelöst. LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 93).

			LITTLE.
Ni	59	42,75	43,13
Se	79	57,25	
NiSe	138	100,00	

B. *Selenigsaures Nickeloxydul.* — a. *Neutrales.* — Aus selenigs. Kali und Nickelvitriol. Feucht weißes, trocken apfelgrünes Pulver, BERZELIUS; feucht grünlich, trocken weiß. MUSPRATT (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 52; *J. B.* 1849, 251). Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS. — b. *Saures.* — Grüne, in Wasser lösliche, gummiartige Masse. BERZELIUS.

	a.		MUSPRATT.
NiO	75	36,77	
SeO^2	111	54,41	
H^2O	18	8,82	9,17
$Ni.O^2.SeO,H^2O$	204	100,00	

C. *Selensaures Nickeloxydul.* — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur, MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 326), selbst aus neutraler Lösung. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 305; *J. B.* 1860, 86). Bei sehr verschiedenen Temperaturen (4 bis 80°) entsteht immer dasselbe Salz. Die harten und spröden Krystalle sind ausgezeichnet glänzend, luftbeständig, von 2,314 spec. Gew., tetragonal und isomorph, sowohl mit dem entsprechenden schwefels. Salz, als auch mit dem entsprechenden selens. Zinksalze. Combinationen von P, P∞ und 0P. Beim Auskrystallisiren in höherer Temperatur herrscht die Basis, in niederer Temperatur die Pyramiden vor; P∞ ist stets untergeordnet. Die Messungen beziehen sich auf bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Krystalle. — 0P : P∞ = 118°34'; 0P : P = 111°35'; P : P (Mittelkante) = 137°53'; (Polkante) = 97°25. Diese Winkel sind aus allen Beobachtungen berechnet, und Rechnung und Beobachtung weichen bis zu 10' von einander ab. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 31).

MITSCHERLICH's Bestimmungen (*Pogg.* 12, 144), der an seinen Krystallen auch noch ∞P∞ u. a. sah, aber nur einen Winkel maß, gaben für P die beiden 138°56′ und 97°4′. Sehr leicht in Wasser löslich. Wird bei 100° rasch undurchsichtig und blaßgelb und verliert 22,37 Proc. Wasser (4 At. = 23,23). v. HAUER. Verliert durch vorsichtiges Erhitzen alles Wasser ohne Zersetzung. MARIGNAC (*Ann. min.* [5], 9, 28). Gegen v. HAUER.

			MARIGNAC.	v. HAUER.
NiO	75	24,19	24,48	23,80
SeO^3	127	40,97		40,76
6 H^2O	108	34,84	35,08	
$NiO^2.SeO^2,6H^2O$	310	100,00		

Nickel und Jod.

A. *Jodnickel.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt durch Wasserstoff reducirtes Nickelpulver mit Jod. Bei starkem Glühen des so erhaltenen eisenschwarzen blättrigen Gemenges von Jodnickel, Nickel und von durch Luftzutritt erzeugtem Nickeloxydul sublimirt das reine Jodnickel. Zusammenhängendes Nickel wirkt auch in der Wärme nicht merklich auf Jod. — 2. Die Lösung des Nickeloxyduls in Jodwasserstoffsäure läßt beim Abdampfen einen schwarzen metallglänzenden Rückstand, der beim Glühen bei abgehaltener Luft ohne Schmelzung und Zersetzung sublimirt. — Das sublimirte Jodnickel bildet stark glänzende eisenschwarze Blättchen, dem Eisenglimmer ähnlich, fettig anzufühlen. — Sublimirt man es bei Luftzutritt, so bleibt etwas graugrünes Nickeloxydul, frei von Jod. ERDMANN.

			O. L. ERDMANN.
Ni	59	18,85	18,56
2 J	254	81,15	81,44
NiJ^2	313	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* — Das Jodnickel wird an der Luft bald feucht und bildet mit wenig Wasser eine rothbraune, mit mehr eine grüne Lösung. Diese bis zur Syrupdicke abgedampft, liefert blaugrüne, an der Luft schnell zerfließende Säulen. — Die wässrige Lösung vermag unter braunrother Färbung viel Jod zu lösen, welches beim Kochen entweicht. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 254).

			ERDMANN, ungefähr.
NiJ^2	313	74,35	72,82
6 H^2O	108	25,65	27,18
$NiJ^2,6H^2O$	421	100,00	100,00

Den von ERDMANN untersuchten Krystallen hing noch etwas Mutterlauge an.

B. *Nickeloxyjodür.* — 1. Kocht man größere Mengen von wässrigem Jodnickel zur Trockne ein, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser eine kleine Menge dieser Verbindung als rothbraunes Pulver. Ein Theil derselben löst sich oft neben dem Jodnickel wieder auf, so daß die Lösung, statt grün, braungrün erscheint, nach Jod riecht, Stärkmehl bläut, und beim Abdampfen Jod entwickelt. — 2. Nickeloxydulhydrat, mit wässrigem Jodnickel digerirt, färbt sich unter Aufnahme des Jodnickels braunroth. — 3. Eben so mit kohlens. Nickeloxydul, welches dabei die Kohlensäure entwickelt. — 4. Man reibt Nickeloxydulhydrat mit weingeistigem Jod zusammen. Bei 2, 3 und 4 bleibt der Verbindung etwas freies Nickeloxydulhydrat oder kohlens. Nickeloxydul beigemengt, auch wenn ein Ueberschuß von wässrigem Jodnickel oder Jodtinctur angewandt wird. — Das rothbraune Pulver zerfällt beim Glühen in Jod und Wasserdampf und in Nickeloxydul. Es löst sich in Salpetersäure unter Frei-

werden des Jods. Es tritt an kochendes Kali alles Jod ab, während schmutziggrünes Oxydulhydrat bleibt. Unter wässrigem Ammoniak färbt es sich, ohne bedeutende Lösung, schmutziggrün, doch nimmt das Ammoniak Jodnickel auf und färbt sich blau. Durch kochenden Weingeist wird es in grünes Oxydulhydrat verwandelt. In Essigsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe; mit kochender wässriger Oxalsäure liefert es oxals. Nickeloxydul. ERDMANN.

			ERDMANN (2).
NiJ^2	313	25,08	23,17 bis 24,9
9 NiO	665	53,30	52,80 „ 54,7
15 H^2O	270	21,62	24,00 „ 20,4
$NiJ^2,9NiO,15H^2O$	1248	100,00	99,97 100,0

C. *Jodsaures Nickeloxydul.* — Jodsaures Kali fällt nicht die Nickelsalze. PLEISCHL. — Man löst frischgefälltes Nickeloxydulhydrat in wässriger Jodsäure, dampft ab und erkältet. — Hellgrünes Krystallpulver, welches bei 100° sein Wasser verliert, bei weiterem Erhitzen Joddampf und Sauerstoff entwickelt und reines Oxydul läßt. Es löst sich in 120,3 Th. Wasser von 15°, in 77,35 kochendem. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 562).

			RAMMELSBERG.
NiO	75	17,56	17,88
J^2O^5	334	78,22	78,01
H^2O	18	4,22	4,11
$Ni.O^2.(JO^2)^2,H^2O$	427	100,00	100,00

D. *Ueberjodsaures Nickeloxydul.* — Frisch gefälltes kohlens. Nickeloxydul löst sich in Ueberjodsäure mit grüner Farbe. Gleichzeitig bildet sich ein Gemenge von Nickeloxydhydrat, jods. und basisch überjods. Nickeloxydul. Die grüne saure Lösung giebt in sehr gelinder Wärme oder neben Schwefelsäure Krystalle, welche in der Regel rechtwinklich vierseitige Prismen sind, mit einer schiefen Endfläche, welche unter 118°20 bis 30′ auf die eine, rechtwinklich auf die andere Prismenfläche aufgesetzt ist. Zuweilen findet sich auf der Rückseite eine entsprechende, und da die Neigung beider etwa 123½° ist, so scheinen beide gleich geneigt gegen die Prismafläche zu sein. Selten und nicht bestimmbar sind kleine Flächen, welche die Kante abstumpfen, die die schiefe Endfläche mit der zu ihr rechtwinklichen Prismafläche bildet. Nicht in Wasser, leicht in Ueberjodsäure löslich. Die Lösungen schwärzen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Oxydhydrat und Bildung von jods. Oxydul. — Gef. im ersten Anschuß: 12,91 Proc. Ni; 32,51 J (Rechn. für 7NiO, $4J^2O^7$, $63H^2O$ = 13,22 und 32,51); im zweiten 13,83 Ni, 35,48 J (Rechn. für 7NiO, $4J^2O^7$, $49H^2O$ = 14,38 u. 35,38); in dem aus der Mutterlauge durch theilweises Sättigen mit Ammoniak erhaltenen grünen Niederschlage 13,45 Proc. Ni. Hierbei erhält man ein nickelfreies Filtrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 514; *J. B.* 1868, 163).

Nickel und Brom.

A. *Bromnickel.* — a. *Wasserfreies.* — Dunkelglühende Nickelfeile verschluckt den Bromdampf, wird bräunlich, bei stärkerem Erhitzen dem Musivgold ähnlich, und sublimirt bei heftigem Rothglühen zum Theil in gelben glimmerähnlichen Schuppen. — Das Bromnickel zerfällt bei starkem Rothglühen an der Luft in Brom und Nickeloxydul. Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt und läßt beim Abdampfen und Glühen Nickeloxydul. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 389; *J. Pharm.* 16, 655).

			BERTHEMOT.
Ni	59	26,94	27,09
2 Br	160	73,06	72,91
$NiBr^2$	219	100,00	100,00

b. *Gewässertes.* $NiBr^2,3H^2O$. — 1. Das Bromnickel zerfließt an der Luft und löst sich in Wasser, nach der Sublimation langsamer. — 2. Man digerirt Nickel mit Brom und Wasser. BERTHEMOT. — Die erhaltene grüne Lösung wird beim Abdampfen bräunlich, und liefert kleine schmutzigweiße, sehr zerfließliche Nadeln. BERTHEMOT. Die Krystalle haben dieselbe grüne Farbe, wie andere Nickelsalze, werden über Vitriolöl unter Wasserverlust gelb, und verlieren bei 200° allmählich 20,15 Proc. Wasser (Rechn. 19,78). RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 243). — Die wässrige Lösung setzt an der Luft Nickeloxyd ab; beim Abdampfen läßt sie röthliches Bromnickel. Das Bromnickel löst sich in Salzsäure, Ammoniak, Weingeist und Aether. BERTHEMOT.

B. *Bromsaures Nickeloxydul.* $Ni.O^2.(BrO^2)^2,6H^2O$. — Man fällt schwefels. Nickeloxydul durch broms. Baryt und verdunstet das Filtrat neben Vitriolöl. — Schöne regelmäßige Oktaeder. Ueber die optischen Eigenschaften s. MARBACH (*Pogg.* 94, 412; *J. B.* 1855, 141). — Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen Wasser, dann unter lebhafter Zersetzung Brom und Sauerstoff, und lassen 16,47 Proc. Nickeloxydul (Rechn. 17,73). Sie lösen sich in 3,58 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 69).

Nickel und Chlor.

A. *Chlornickel.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Feinzertheiltes Nickel verbrennt bei schwachem Glühen in einem trocknen Chlorstrom unter starkem Feuer zu gelben, dem Musivgold ähnlichen Krystallschuppen. H. ROSE (*Pogg.* 20, 156). Auch erhält man durch Zersetzung des Schwefelnickels mit Chlorgas neben Chlorschwefel größtentheils sublimirtes Chlornickel. FELLENBERG. — 2. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung bis zur völligen Trockne. PROUST. Das so durch Abdampfen erhaltene Chlornickel läßt sich durch Glühen in einer Retorte sublimiren. Hierbei entwickelt sich etwas Chlor, durch den Sauerstoff der Luft freigemacht. Die sich erhebenden Flittern fliegen in der Retorte umher; bei anhaltendem Glühen sublimirt alles Chlornickel, bei kürzerem bleibt auf dem Boden eine dem Musivgold ähnliche Masse, viel kleine Krystalle und an den Wandungen graue Wärzchen von Nickeloxydul haltend. ERDMANN. Das sublimirte Chlornickel erscheint in zarten, talkartig anzufühlenden, einzeln blaßgelben, in Masse goldgelben glänzenden Krystallschuppen. Das durch Abdampfen erhaltene ist eine braungelbe erdige Masse. PROUST. ERDMANN. Spec. Gew. 2,56. SCHIFF. — Das Chlornickel läßt sich wiederholt sublimiren, wobei es keine Schmelzung erleidet. Im luftleeren Raume erfolgt die Sublimation ohne alle Zersetzung; bei der Sublimation in lufthaltenden Gefäßen entwickelt sich, wie auch PROUST und BUCHOLZ fanden, etwas Chlor, und es zeigen sich an den Glaswandungen graue Wärzchen von Nickeloxydul. Bei längerem gelindem Glühen an der Luft geht daher das Chlornickel in ein graugrünes Pulver von chlorfreiem Nickeloxydul über. ERDMANN. — Wird in der Hitze durch Wasserstoff (oder durch Ammoniak, VORSTER) zu Metall reducirt, durch Phosphorwasserstoffgas in Phosphornickel und Chlorwasserstoff, durch Schmelzen mit Phosphor in Phosphornickel und Chlorphosphor zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). — Das sublimirte Chlornickel wird nur bei längerem Kochen mit Kalilauge völlig in grünes Nickeloxydulhydrat

verwandelt. In Ammoniak löst es sich, auch bei völlig abgehaltener Luft, langsam, aber vollständig mit blauer Farbe. ERDMANN.

			ERDMANN. Subli-mirt.	ERDMANN. Durch Abdampfen.	BERTHIER.
Ni	59	45,38	45,25	45,33	45,3
2 Cl	71	54,61	54,75	54,67	54,7
$NiCl^2$	130	100,00	100,00	100,00	100,0

b. *Gewässertes*. — 1. Das durch Abdampfen erhaltene Chlornickel zieht an der Luft schnell Wasser an, unter erst citronengelber, dann grüner Färbung; es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Ueber specifisches Gewicht der Lösung siehe BENNO FRANZ (*J. pr. Chem.* [2] 5, 274). War zu stark abgedampft, so bleiben Flocken von Nickeloxydul ungelöst. ERDMANN. Das sublimirte Chlornickel färbt sich an der Luft in 2 Tagen hellgrün, und löst sich dann leicht in Wasser. PROUST. H. ROSE. War es aber nicht zuvor der Luft ausgesetzt, so löst es sich sehr langsam, FELLENBERG, nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser, und selbst in heißer Salzsäure nur schwierig. PROUST. — 2. Dieselbe Flüssigkeit entsteht durch Lösen des Nickels in Salpetersalzsäure oder des Oxyduls, Oxydulhydrats oder kohlens. Oxyduls in Salzsäure bis zur Sättigung. — Durch Abdampfen und Erkälten der Lösung erhält man körnige, grasgrüne Krystalle, wie es scheint, kurze 4seitige Säulen, welche an der Luft zerfließen, oder schwach verwittern, je nach dem Feuchtigkeitszustande derselben; sich in 1½ bis 2 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen. TUPPUTI. Die durch Verdunsten oder Abkühlen der Lösung erhaltenen Krystalle sind warzenförmig verfilzt, nicht meßbar. Deutliche Krystalle fanden sich in einem Glase, in dem jene kleineren Krystalle jahrelang aufbewahrt waren. Monoklinisch, isomorph mit der entsprechenden Kobaltverbindung, von kurzsäulenförmigem Habitus. Es sind sechsseitige Prismen, gebildet durch ∞P und ∞P∞, an den Enden begrenzt durch vorwaltendes basisches Pinakoid, welchem sich die Hemipyramide P und das Hemiorthodoma 2P∞ unterordnet. Meistens sind die Individuen zu Zwillingen vereinigt, welche mit ∞P aneinander gewachsen sind. Spaltbarkeit parallel 0P, sehr deutlich. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 77°52′; 0P : ∞P = *109°44′; 0P : P = 55°44′; ∞P : P = 126°0′; ∞P : 2P∞ = 114°37′; 2P∞ : P = 127°2′; 0P : ∞P∞ = *122°30′; 0P : 2P∞ = 74°2′; ∞P∞ : 2P∞ = *131°32′; P : P (klinod. Polk.) = 93°50′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 20′ ab. MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist.*, Genève 1855, 21). — Die Lösung zerfällt mit unterchloriger Säure in Chlorgas und niederfallendes Oxydhydrat. BALARD.

			LAURENT.	MARIGNAC. Verfilzte Krystalle.	MARIGNAC. Isolirte Krystalle.
Ni	59	24,79		24,94	
2 Cl	71	29,83	29,3	29,74	29,44
6 H^2O	108	45,38			
$NiCl^2,6H^2O$	238	100,00			

LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3], 36, 354; *J. B.* 1852, 412).

B. *Gewässertes Nickeloxychlorür.* — Schwer in Wasser löslich, geröthetes Lackmuspapier bläuend. BERZELIUS.

C. *Chlorsaures Nickeloxydul.* $Ni.O^2.(ClO^2)^2,6H^2O$. — Das aus Nickelvitriol und chlors. Baryt erhaltene Filtrat liefert neben Schwefelsäure verdunstet, sehr schöne dunkelgrüne Reguläroktaeder; an der Luft sehr schnell zerfließend, in Weingeist sehr leicht löslich. Sie schmelzen bei 80° in

ihrem Krystallwasser und beginnen bei 140° sich unter Abgabe von Wasser, Chlor und Sauerstoff zu zersetzen. Bei einer 200° nicht übersteigenden Hitze bleibt ein schwarzes Gemenge von Nickeloxyd und -Chlorür, das bei gelindem Glühen zu gelbgrauem basischem Chlornickel wird, bei anhaltendem Glühen zu silbergrauem Nickeloxydul. Das Salz hält 22,5 Proc. NiO (Rechn. 22,46). Wächter (*J. pr. Chem.* 30, 321).

1 At. [trocknes?] schwefels. Nickeloxydul absorbirt unter Wärmeentwicklung 1 At. Chlorwasserstoffgas, verliert aber dasselbe sogleich beim Erwärmen, allmählich an der Luft. Die wässrige Lösung giebt Krystalle von reinem Nickelvitriol. Kane (*Ann. Pharm.* 19, 5).

Nickel und Fluor.

Fluornickel und *Nickeloxyfluorür* verhalten sich wie die entsprechenden Kobaltverbindungen, nur daß sie blaßgrün sind. Berzelius.

Nickel und Stickstoff.

A. *Stickstoffnickel?* — Nach dem beim Stickstoffzink (III, 33) angegebenen Verfahren erhält man wenig schmierige Materie. Grove. — Metallisches Nickel zersetzt schon bei mäßiger Hitze darüber geleitetes Ammoniakgas in Wasserstoff und Stickstoff. Nickeloxyd wird durch Ammoniakgas in starker Hitze schnell, bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur langsam aber völlig zu Nickeloxydul, in stärkerer Hitze zu Metall reducirt. Nickeloxydhydrat wird von trocknem Ammoniakgase bei 170° nicht angegriffen. Mit wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Röhre auf 150° erhitzt, wird Nickeloxyd langsam zu Oxydul reducirt, wahrscheinlich in Folge einer Bildung von Salpetersäure. In keinem Falle wird Stickstoffnickel erzeugt. Vorster (*Einwirk. d. Ammoniaks a. Nickel- u. Kobaltoxyde*, Göttingen 1861; *J. B.* 1861, 310).

B. *Salpetrigsaures Nickeloxydul.* — a. $2NiO,N^2O^3$. — Die aus salpetrigs. Baryt und Nickelvitriol erhaltene grüne Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen schnell unter Bildung eines grünen basischen Salzes. Neben Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, bläht sich die Masse, nachdem sie Syrupsconsistenz angenommen, unter Stickoxydentwicklung stark auf. Die zurückgebliebene schaumige Masse zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser oder Weingeist leicht, setzt aber bald eine dicke grüne Gallerte ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein grünes Pulver darstellt, 65,99 Proc. NiO haltend (Rechn. 66,37). Hampe (*Ann. Pharm.* 125, 343; *J. B.* 1863, 162). — b. $Ni.O^2.(NO)^2$. — Die aus salpetrigs. Baryt und Nickelvitriol erhaltene Lösung läßt sich, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, ohne sichtbare Zersetzung verdunsten. Rothgelbe Krystallkruste, völlig luftbeständig, zersetzt sich nicht bei 100°. Löst sich in Wasser mit grüner Farbe und wird durch Weingeist nicht gefällt. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei 80 bis 90°, die mit Weingeist vermischte beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen grünen Salzes. Das rothgelbe Salz löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe, das trockne Salz scheidet mit verdünnter Kalilösung Nickeloxydulhydrat ab. Hält 48,9 Proc. NiO (Rechn. 49,67). Lang (*Sv. Vet. Akad. Handlingar* 1860; *J. B.* 1862, 100).

C. *Salpetersaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Durch Erhitzen des neutralen Salzes bis zu einem gewissen Puncte. — Gelbgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Enthält 88 Oxydul auf 12 Säure. Proust.

b. *Neutrales.* — Das Metall löst sich schnell in Salpetersäure unter Salpetergas- und Wärmeentwicklung auf. Das entwässerte Salz ist gelb. In der Hitze wird es zu basischem Salze, dann nach Proust zu Oxydul, oder nach Berzelius bei gelindem Erhitzen zu Oxyd. — In Verbindung mit Wasser bildet es smaragdgrüne Krystalle, welche nur durch Verdunsten

bei 40 bis 50° oder durch Erkalten einer conc. Lösung und Abgießen der nicht völlig abgekühlten Mutterlauge meßbar erhalten werden. In der Kälte bilden sich nur Blätter, anscheinend von anderer Form, aber von derselben Zusammensetzung. Monoklinisch, isomorph mit dem entsprechenden Kobaltsalze. Der tafelförmige Habitus der Krystalle ist bestimmt durch die Combination ∞P, 0P, bei der letzteres sehr vorherrscht; außerdem sehr untergeordnet die Hemidomen P∞, —P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 82°20'; 0P : ∞P = 97°30'; 0P : —P∞ = 129°30'; 0P : P∞ = 67°14'; ∞P : —P∞ = 125°31'; ∞P : P∞ = 123°3'. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5], 9, 31; *J. B.* 1856, 402). Schmilzt bei 56°,7, siedet bei 136°,7; bei fortgesetztem Kochen bleibt die Flüssigkeit klar, bis 3 At. Wasser ausgetrieben sind und wird dann unter Säureverlust dicklich. ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2], 27, 14; *J. B.* 1859, 114). Die Krystalle zerfließen bei trocknem Wetter nicht, MARIGNAC; je nach dem Gehalt der Luft an Feuchtigkeit verwittern sie schwach oder zerfließen stark; sie lösen sich in 2 Th. kaltem Wasser, auch in Weingeist. TUPPUTI.

			MARIGNAC. Isolirte Krystalle.	Blättrige Krystalle.
NiO	75	25,78	25,69	25,62
N^2O^5	108	37,11		
6 H^2O	108	37,11		
$Ni.O^2.(NO^2)^2,6H^2O$	291	100,00		

D. *Nickeloxydulammoniak.* — Wässriges Ammoniak löst das trockne Oxydul sehr langsam, das Oxydhydrat unter Entwicklung von Stickgas etwas schneller, das Oxydulhydrat sehr schnell, doch so, daß grüne Flocken bleiben. — Die Flüssigkeit ist bei vorwaltendem Ammoniak violblau, bei mehr Oxydul lavendelblau, bei vollkommener Sättigung mit Oxyd lasurblau. Sie löst Seide mit braungelber Farbe, nicht Cellulose. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 107, 21; *J. B.* 1858, 201). — Wird durch Erhitzen unter Verflüchtigung des Ammoniaks zersetzt und läßt Nickeloxydulhydrat in Krystallkörnern fallen. — Setzt an der Luft grüne Flocken von kohlens. Nickeloxydulammoniak mit vorwaltendem Oxydul ab, bis die Flüssigkeit durch Verlust sämmtlichen Nickels gänzlich entfärbt ist. Nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bleibt Nickeloxydul in Form eines grünen Doppelsalzes gelöst. TUPPUTI. Die fixen Alkalien fällen daraus eine Verbindung von Nickeloxydul und Alkali [? vergl. Kupferoxydammoniak].

E. *Kohlensaures Ammonium-Nickeloxydul.* — Kohlens. Nickeloxydul löst sich in kohlens. Ammoniak mit grünblauer Farbe. An der Luft setzt die Flüssigkeit blaßgrüne, unlösliche Flocken ab. TUPPUTI. — Der Niederschlag, welchen salpeters. Nickeloxydul in überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Ammoniak erzeugt, verwandelt sich allmählich zum Theil in $Ni.O^2.CO,6H^2O$, zum anderen Theil in kohlens. Ammoniumnickeloxydul. Bei sehr langem Stehen des Gemisches erhält man nur letzteres in apfelgrünen, zu zwei und zwei zusammengewachsenen Krystallen, welche bei längerem Liegen im Vacuum etwas Wasser verlieren. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3], 35, 452; *J. B.* 1852, 327).

			Deville.
NH^3	17	6,30	6,7
NiO	75	27,78	29,1
2 CO^2	88	32,59	31,6
5 H^2O	90	33,33	32,6
$NH^4.H.O^2.CO,Ni.O^2.CO,4H^2O$	270	100,00	100,0

F. *Phosphorsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Die Lösung des phosphors. Nickeloxyduls in Ammoniak so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, setzt blaß apfelgrüne Flocken ab, welche neben Phosphorsäure und Nickeloxydul auch Ammoniak halten. Tuppúti. Weingeist schlägt aus der Lösung des phosphors. Nickeloxyduls in Ammoniak ein hellblaugrünes, ebenfalls Ammoniak haltendes Pulver nieder; wenn man den Weingeist über die ammoniakalische Lösung schichtet, Krystallkörner. Erdmann. — Die Lösung des metaphosphors. Nickeloxyduls in Ammoniak läßt an der Luft alles Nickel fallen, als erst graulichen, dann schön grünen Niederschlag. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333).

G. *Phosphors. Ammonium-Nickeloxydul.* — a. $Ni.NH^4.O^3.PO,2H^2O$. — Beim Erhitzen der gemischten Lösungen von Nickelvitriol mit überschüssigem phosphors. Ammoniak auf 80° und Digeriren des Niederschlags mit der Lösung. Debray (*Compt. rend.* 59, 40; *J. B.* 1864, 130). — b. $Ni.NH^4.O^3.PO, 6H^2O$. — Der weißgrüne, in Ammoniak und Säure lösliche Niederschlag, welchen phosphors. Ammoniak in Nickelsalzen hervorbringt, wird bei der Digestion mit phosphors. Ammoniak bald krystallisch. Läßt beim Glühen pyrophosphors. Nickeloxydul. Chancel (*Précis d'anal. chim. qual.*, Paris 1862, 260). Zerfällt durch siedendes Wasser in gesättigt-phosphors. Nickeloxydul und gesättigt-phosphors. Ammoniak. Debray.

H. *Unterschwefligsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.* — Man übersättigt die conc. Lösung des unterschwefligs. Nickeloxyduls mit Ammoniak, versetzt das blaue Gemisch mit absolutem Weingeist, wäscht das gefällte blaue Krystallmehl mit Weingeist, preßt es zwischen Papier und bewahrt es in verschlossenen Flaschen. An der Luft wird es schnell grün. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 306).

			Rammelsberg.
4 NH^3	68	19,59	21,98
NiO	75	21,62	21,27
S^2O^2	96	27,67	
6 H^2O	108	31,12	
$4NH^3,NiO,S^2O^2,6H^2O$	347	100,00	

I. *Schwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Man löst schwefligs. Nickeloxydul in Ammoniak und fällt mit Weingeist. Hellblauer, krystallischer Niederschlag, in wenig Wasser mit hellblauer Farbe löslich, durch mehr Wasser oder Erwärmen trübt sich die Lösung. Giebt beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und ein Sublimat von schwefligs. Ammoniak. Der Rückstand verhält sich wie der des schwefligs. Nickeloxyduls (III, 547). Rammelsberg (*Pogg.* 67, 245).

			Rammelsberg.
3 NH^3	51	20,90	23,13
NiO	75	30,74	30,14
SO^2	64	26,23	
3 H^2O	54	22,13	
$3NH^3,NiO,SO^2,3H^2O$	244	100,00	

Die Nickelsalze geben beim Kochen mit schwefligs. Ammoniak einen gelblich-

grünen, beim Trocknen an der Luft bald schwarz werdenden Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, immer Ammoniak, Nickeloxydul und schweflige Säure haltend. Böttinger (*Ann. Pharm.* 51, 406).

K. *Unterschwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Fällt beim Versetzen des wässrigen unterschwefels. Nickeloxyduls mit Ammoniak als blaues Krystallmehl nieder, welches durch Auflösen in warmem Ammoniak und Erkälten in reineren Krystallen erhalten wird. — Schön violettblaue kleine Säulen, durch Vorherrschen von 2 Seitenflächen in Blättchen erscheinend. Entwickelt in einer Röhre erhitzt Ammoniak, schwefligs. und schwefels. Ammoniak und läßt ein theils gelbes, theils schwarzes Gemenge von Schwefelnickel und schwefels. Nickeloxydul. Wird durch Wasser zersetzt unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von Nickeloxydul. Rammelsberg (*Pogg.* 58, 295).

			Rammelsberg.
6 NH^3	102	31,78	30,09
NiO	75	23,36	23,36
S^2O^5	144	44,86	
$6NH^3,NiO,S^2O^5$	321	100,00	

L. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — a. *Wasserfreies.* $6NH^3,NiO,SO^3$. — Trocknes schwefels. Nickeloxydul verschluckt 65,91 Proc. trocknes Ammoniakgas (Rechn. 65,75) sehr rasch unter starker Erhitzung und bedeutendem Anschwellen zu einem blaß violettweißen Pulver. Etwa noch vorhandenes Wasser wird dabei ausgetrieben. Das Pulver entwickelt bei mäßigem Erhitzen viel Ammoniak nebst etwas schwefligs. Ammoniak und Wasser; der gelbe Rückstand löst sich in Wasser, bis auf etwas reducirtes Nickel. Das Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe unter Abscheidung von grünem Oxydulhydrat. H. Rose (*Pogg.* 20, 151).

b. *Gewässertes.* — Die dunkelblaue Lösung des krystallisirten schwefels. Nickeloxyduls in möglichst starkem Ammoniak setzt in der Kälte oder im Vacuum über Vitriolöl Krystalle ab. Auch kann man sie durch Weingeist fällen und den hellblauen Niederschlag aus wenig warmem Wasser durch Erkälten krystallisiren lassen. — Durchsichtige dunkelblaue rectanguläre Säulen, mit 2, auf die schmalen Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft. — Die Krystalle zerfallen an der Luft oder im Vacuum zu einem hellblauen Pulver. Beim Erhitzen im Glasrohr geben sie Wasser, Ammoniak, schwefligs. Ammoniak und ein graugrünes Pulver, wohl basisch-schwefels. Nickeloxydul. Sie lösen sich leicht, mit blauer Farbe in Wasser; die conc. Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und setzt grüne Flocken von Oxydulhydrat ab, welches auch nach langem Auswaschen noch Schwefelsäure hält. Unlöslich in selbst verdünntem Weingeist. O. L. Erdmann.

			Erdmann.
4 NH^3	68	26,26	23,71
NiO	75	28,96	28,62
SO^3	80	30,88	30,83
2 H^2O	36	13,90	16,84
$4NH^3,NiO,SO^3,2H^2O$	259	100,00	100,00

M. *Schwefels. Ammonium-Nickeloxydul.* $(NH^4)^2.O^2.SO^2,Ni.O^2.SO^2, 6H^2O$. — Blaugrüne Krystalle von der Form der entsprechenden Kobalt- und Magnesiasalze. Mitscherlich. Monoklinisch von kurzsäulenförmigem

Habitus, selten tafelförmig durch Vorwalten von 0P. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, ∞P2̀ (dies nur bei größeren Individuen), ∞P∞̀. Außerdem erscheinen neben 0P untergeordnet P∞̀, 2P∞ und die Hemipyramide P. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°40′; ∞P : ∞P∞̀ = 125°10′; ∞P2̀ : ∞P2̀ = 109°16′ (an den Enden der Orthodiagonale); ∞P : ∞P2̀ = 160°32′; 2P∞ : 0P = 114°39′; P : P∞̀ = 144°40′; P∞̀ : P∞̀ = 128°37′; P∞̀ : 0P = 154°19′; P∞̀ : ∞P∞̀ = 115°41′; P : P (klinod. Polk.) = 130°1′; ∞P : P = *121°31′; P : 0P = 134°36′; 0P : ∞P = 103°53′; 2P∞ : P = 144°28′; 2P∞ : ∞P = *107°36′. Murmann u. Rotter (*Wien. Akad. Ber.* 34, 135). Marignac (*Recherch. sur les formes crist.*, Genève 1851, 52) maß folgende Winkel: ∞P : ∞P = 109°20′; 0P : 2P∞ = 116°; 0P : ∞P = 103°; 0P : P = 136°; P : P = 129°30′; P : P∞̀ = 147°30′; P∞̀ : P∞̀ = 129°40′. Doch sieht Er sie bei der Kleinheit seiner Krystalle nur als Annäherungen an. Schwach dichroistisch. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3], 23, 391; *J. B.* 1851, 167). Spec. Gew. 1,801, Thomson, 1,915, Kopp. In 4 Th. kaltem Wasser löslich. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 32). 100 Th. lösen bei

3,°5	10°	16°	20°	30°	40°	50°	59°	68°	85°
1,8	3,2	5,8	5,9	8,3	11,5	14,4	16,7	18,8	28,6

Th. wasserfreies Salz. Tobler (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). 100 Th. gesättigte Lösung halten bei 20° 9,4, bei 40° 13,2, bei 60° 18,6, bei 80° 23,1 Th. wasserfreies Salz. v. Hauer (*J. pr. Chem.* 74, 433; *J. B.* 1858, 201). — In einer kalt gesättigten, schwach angesäuerten Lösung von schwefels. Ammoniak fast ganz unlöslich. Thompson (*Le Technologiste*, 1863, 337, Avril; *Chem. Centr.* 1863, 957).

N. *Thiophosphodiaminsaures Nickeloxydul.* — Grünlichweißer Niederschlag, in verdünnten Säuren und in Ammoniak löslich. Gladstone u. Holmes (*Chem. Soc. J.* [2], 3, 1; *J. B.* 1865, 160).

O. *Selensaures Ammonium-Nickeloxydul.* — Durch Auflösen des kohlens. Nickeloxyduls in Selensäure und Zusatz von selens. Ammoniak. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 39, 838; *J. B.* 1860, 86). Luftbeständige, v. Hauer, smaragdgrüne durchsichtige monoklinische Combinationen, isomorph mit dem entsprechenden schwefelsauren Salze. Topsöe (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 39). Bei seinen Krystallen waren ∞P2̀, ∞P∞̀, sowie P meist nur in Spuren vorhanden. Die Flächen zwar glänzend, aber meistens gestreift. Keine deutliche Spaltbarkeit. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiag.) = *109°24′; ∞P : ∞P∞̀ = 125°18′; ∞P : ∞P2̀ = 170°32′; ∞P∞̀ : P∞̀ = 115°49′; 0P : P∞̀ = 154°11′; P∞̀ : P∞̀ (oben) = *128°21′,5; ∞P : 0P = 103°15′; ∞P : P = 121°59′; ∞P : P∞̀ = 117°16′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 10′ ab. Spec. Gew. 2,212. Topsöe. Verliert bei 100° nur 0,6 Wasser. v. Hauer.

			v. Hauer.
$(NH^4)^2O$	52	10,61	
NiO	75	15,32	15,38
2 SeO^3	254,8	52,02	52,01
6 H^2O	108	22,05	
$(NH^4)^2.O^2.SeO^2,Ni.O^2.SeO^2,6H^2O$	489,8	100,00	

P. *Jodnickel-Ammoniak.* — a. $4NH^3.NiJ^2$. — Jodnickel absorbirt nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen 18,15 Proc. (Rechn. 18,28) Ammoniakgas, wobei es sich erhitzt und zu einer gelbweißen Masse aufschwillt. Rammelsberg. — b. $6NH^3,NiJ^2$. — Die gesättigte Lösung des Jodnickels in Wasser giebt beim Uebersättigen mit Ammoniak weißliche Flocken, die sich beim Erwärmen langsam, mit röthlicher, dann hellblauer Farbe lösen. Erdmann. Die Flocken sind hellblau und lösen sich beim Erwärmen bis auf wenig grünen Rückstand. Rammelsberg. Die blaue Lösung

setzt unter völliger Entfärbung beim Erkalten (oder bei Weingeistzusatz, RAMMELSBERG) die Verbindung theils als hellblaues schweres Krystallpulver, theils in kleinen glänzenden blauen Oktaedern ab. Dieselben entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und Jodammonium, dann unter Schwärzung Jod, und lassen eine Verbindung von Nickeloxydul mit Jodnickel. ERDMANN. Sie verlieren bei 100° nur wenig Wasser, in stärkerer Hitze Ammoniak mit etwas Wasser, und der erst rothbraune, dann schwarzgrüne, nicht geschmolzene Rückstand ist reines Jodnickel. RAMMELSBERG. Das Wasser ist wohl nicht wesentlich, doch läßt es sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung völlig entfernen. An der Luft färbt sich die Verbindung unter Verlust von Ammoniak grün, dann braun. In Wasser löst sie sich unter Abscheidung hellgrüner Flocken von Oxydulhydrat, die sehr wenig Jod, kein Ammoniak halten, zu einer blauen Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit wieder Krystalle derselben Verbindung absetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 119). Sie löst sich sehr schwer in überschüssigem Ammoniak. ERDMANN.

	b.		ERDMANN.
6 NH^3	102	24,58	22,67
NiJ	313	75,42	75,57
			Wasser 1,76
$6NH^3,NiJ^2$	415	100,00	100,00

Q. *Jodsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Aus der blauen Lösung des jods. Nickeloxyduls in Ammoniak fällt Weingeist kleine Krystalle (oder ein hellblaues Krystallmehl), welche sich in der Hitze der Kobaltverbindung (III, 475) sehr ähnlich verhalten und $4NH^3,NiO,J^2O^5$ zu sein scheinen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 562).

R. *Bromnickel-Ammoniak.* — 1. Gepulvertes trocknes Bromnickel verwandelt sich im Ammoniakgase in ein blaßvioIettes Pulver. — 2. Die conc. wässrige Lösung des Bromnickels, mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, giebt eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein hellblaues Krystallpulver von gleicher Zusammensetzung absetzt. — Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak; löst sich in wenig Wasser mit blauer Farbe, bei weiterem Wasserzusatz fällt Oxydulhydrat nieder und die Flüssigkeit bleibt blaßblau. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 243).

			RAMMELSBERG. (1)	RAMMELSBERG. (2)
6 NH^3	102	31,78	30,74	30,95
Ni	59	18,38		19,37
2 Br	160	49,84		
$6NH^3,NiBr^2$	321	100,00		

S. *Bromsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Man fällt die conc. Lösung des broms. Nickeloxyduls in Ammoniak durch Weingeist. — Blaugrünes Krystallmehl. Entwickelt beim Erhitzen Brom, Stickgas, Sauerstoff, ein Sublimat von Bromammonium, und läßt ein Gemenge von Nickeloxydul und Bromnickel. Entwickelt bei anhaltendem Kochen mit Kali alles Ammoniak. Löst sich in Wasser dem kleineren Theil nach unzersetzt mit blauer Farbe, während das Uebrige unter Abscheidung grüner Flocken von Oxydulhydrat zersetzt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 69).

T. *Chlornickel-Ammoniak.* — a. $2NH^3,NiCl^2$. — Bleibt bei Erhitzen von b auf 120°, wobei dasselbe 70,68 Proc. Ammoniak verliert (Rechn. 70,69).

F. Rose (*Ammoniak. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, 27). — b. $6NH^3,NiCl^2$. — 1. Chlornickel absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 74,84 Proc. Ammoniakgas (Rech. 78,46) unter Entwicklung von Wärme und Aufschwellen zu einem weißen Pulver, mit schwachem Stich ins Violette. Das Pulver entwickelt beim Glühen Ammoniak nebst etwas Salmiak und läßt Chlornickel mit etwas metallischem Nickel. In Wasser löst es sich mit bläulicher Farbe unter Abscheidung grünen Oxydulhydrats. H. Rose (*Pogg.* 20, 155). — 2. Aus der Lösung des Chlornickels in wässrigem Ammoniak fällt Weingeist ein hellblaues Pulver und durch Erkalten blaue, ins Violette spielende, undurchsichtige große Oktaeder mit abgestumpften Ecken und Kanten. Erdmann (*J. pr. Chem.* 1, 266; 19, 445). Bei Darstellung der entsprechenden Kobaltverbindung (III, 477) aus nickelhaltigem Kobaltchlorür sammelt sich das Nickel in den Krystallen an, und man erhält durch Umkrystallisiren bei Luftzutritt ganz kobaltfreie, tief lasurblaue durchsichtige Oktaeder, mit starker Ammoniakflüssigkeit zu waschen und zwischen Papier zu trocknen. F. Rose. — In gut verschloßenen Gefäßen haltbar, an feuchter Luft zerfließlich, an trockner unter Ammoniakverlust zu hellgrünem, F. Rose, an warmer Luft oder in trockenem Vacuum zu gelbem Pulver zerfallend. Erdmann. Verliert bei 120° 4 At. Ammoniak (vergl. a), F. Rose, im Vacuum erhitzt unter Verknistern und Zerfallen zu gelbem Pulver eine Spur Wasser, dann Ammoniak, während Chlornickel bleibt. Bei heftigem Glühen erhält man ein geringes Sublimat von Salmiak und Chlornickel, dem zurückbleibenden Chlornickel ist etwas Metall beigemengt; bei Luftzutritt bleibt Nickeloxydul. Erdmann. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bleibt Nickel. F. Rose. — In kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich; beim Kochen entwickelt die Lösung Ammoniak und setzt grüne Flocken von chlorfreiem Oxydulhydrat ab. Unlöslich in Weingeist. Erdmann. Sehr wenig löslich in starkem Ammoniak. F. Rose.

			H. Rose. (1)	Erdmann. (2)	F. Rose. (2)
6 NH^3	102	43,97	42,81		44,05
Ni	59	25,43		25,2	25,26
2 Cl	71	30,60		30,3	30,57
$6NH^3,NiCl^2$	230	100,00			99,88

U. *Chlornickelammonium.* — Aus Chlornickel und Salmiak erhält man grüne undeutliche Krystalle, Tupputi, heller oder dunkler gelb gefärbte Anhäufungen von Tetraedern, wechselnde Mengen von Nickelchlorür haltend. Hautz (*Ann. Pharm.* 66, 283; *J. B.* 1847 u. 1848, 392). Auch ich erhielt aus überschüssigen Salmiak haltender Lösung tief citrongelbe, sehr eigenthümlich ausgebildete Salmiakkrystalle, kaum 0,5 Proc. Nickelchlorür haltend. S. M. J. — Man sättigt 2 Th. Salzsäure mit Nickeloxydul und 1 Th. derselben Säure mit Ammoniak; beim Concentriren der gemischten Flüssigkeiten scheiden sich nach mehreren Tagen große grüne rhombische Prismen ab, leicht in Wasser löslich, an feuchter Luft zerfließlich. Sie verlieren bei 135° 37,86 Proc. Wasser (Rechn. 37,05). Hautz.

			Hautz.
NH^4	18	6,18	
Ni	59	20,24	20,05
3 Cl	106,5	36,53	36,44
6 H^2O	108	37,05	37,86
$NH^4Cl,NiCl^2,6H^2O$	291,5	100,00	

V. *Fluornickelammonium.* — Körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Berzelius.

W. *Salpetrigsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — *Salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul.* — Die aus essigs. Nickeloxydul und salpetrigs. Ammoniak erhaltene neutrale grüne Flüssigkeit zersetzt sich bald unter Abscheidung eines grünen Niederschlags. Mit viel absolutem Weingeist vermischt, bleibt sie klar und giebt beim Stehen kleine kirschrothe glänzende Krystalle. Auch bilden sich dieselben anscheinend leichter aus ammoniakalischer Flüssigkeit auf Zusatz von viel absolutem Weingeist. Die Mutterlauge entwickelt im Vacuum neben Schwefelsäure Aldehydgeruch, giebt aber keine Krystalle. Die Lösung trübt sich dann beim Erhitzen nicht mehr. — Das rothe Salz scheint monoklinisch zu sein, löst sich in kaltem Wasser mit grüner Farbe; die Lösung trübt sich bald, augenblicklich beim Erwärmen, durch einen hellgrünen Absatz. Selbst an feuchter Luft zersetzt sich das Salz, besonders zerrieben, wird rosenroth und allmählich unter Ammoniakentwicklung grün. In Weingeist völlig unlöslich, läßt es sich, was jedoch nicht immer gut gelingt, durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und allmählichen Zusatz von viel absolutem Weingeist umkrystallisiren. Der sich hierbei zuweilen bildende bläuliche krystallische Niederschlag wird beim Stehen zu den rothen Krystallen. Bei 100° beginnt das Salz sich unter Grünfärbung und Ammoniakentwicklung zu zersetzen. Stärker erhitzt entzündet es sich und verglimmt ruhig zu Nickeloxydul. Erdmann (*J. pr. Chem.* 97, 395; *J. B.* 1866, 247).

Im Vacuum.			O. L. Erdmann.
4 NH^3	68	31,05	30,83
NiO	75	34,25	34,29
N^2O^3	76	34,70	
$4NH^3,NiO,N^2O^3$	219	100,00	

X. *Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — 1. Die conc. Lösung des salpeters. Nickeloxyduls in Ammoniak liefert in der Frostkälte große saphirblaue durchsichtige regelmäßige Oktaeder, zum Theil mit abgestumpften Ecken. Man kann auch das Salz aus der Lösung durch absoluten Weingeist fällen. — Die Krystalle zerfallen an der Luft allmählich durch Verlust von Ammoniak zu einem blauweißen Pulver, welches an feuchter Luft zum Theil zerfließt. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Wasser und Ammoniak, dann unter leichter Verpuffung salpetrige Dämpfe und lassen reines Oxydul. An der Luft auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie unter Verpuffen, schwarzes Oxydul vielleicht mit Oxyd gemengt lassend. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser; die blaue Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und setzt Flocken von Oxydulhydrat ab, während salpeters. Ammoniak gelöst bleibt; die verdünnte Lösung zersetzt sich sehr schnell, schon bei anfangendem Kochen, die conc. bleibt beim Kochen lange blau. Erdmann.

			Laurent.	Erdmann.
4 NH^3	68	23,69	23,7	27,16
NiO	75	26,14	26,1	27,52
N^2O^5	108	37,63		38,89
2 H^2O	36	12,54		6,43
$4NH^3,NiO,N^2O^5,2H^2O$	287	100,00		100,00

Nach Erdmann hält das Salz nur 1 At. H^2O (Rechn. 25,28, 27,88, 40,04, 6,70

Nach Laurent (*Ann. Chim. Phys.* [3], 36, 353) kommt obige Zusammensetzung dem neben Schwefelsäure getrockneten Salze zu.

Y. *Salpetersaures Ammonium-Nickeloxydul.* — Grüne undeutliche Krystalle, in 3 Th. kaltem Wasser löslich. Thenard (*Scher. J.* 10, 428).

Z. *Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak mit Chlornickel-Ammoniak.* — Azurblaue, an der Luft feucht werdende Oktaeder, schwach nach Ammoniak riechend. — Löst sich in Wasser unter Trübung durch Nickeloxydulhydrat, zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Nickeloxydul und Ammoniak und verliert beim Erhitzen im Glasrohr, nach dem Entweichen des Ammoniaks und des Wassers, die Salpetersäure mit heftigem Stoß. Darstellung nicht angegeben. R. Schwarz (*Wien. Akad. Ber.* 1850, März, 272; *J. B.* 1850, 331).

				Schwarz.
30	N	420	20,73	20,2
122	H	122	6,02	6,4
7	Ni	413	20,39	20,1
2	Cl	71	3,50	2,8
6	N^2O^5	648	31,99	31,6
22	O	352	17,37	
$30NH^3,NiCl^2,6[Ni.O^2.(NO^2)^2],16H^2O$		2026	100,00	

Nickel und Kalium.

A. *Nickeloxydul-Kali.* — 1. Kalihydrat liefert mit Nickeloxydul ein bläuliches Glas. Kirwan. — 2. Wässriges Kali erzeugt in Nickeloxydul-Ammoniak einen grünen Niederschlag, welcher an heißes Wasser allmählich alles Kali abtritt und sich in reines Hydrat verwandelt. Berzelius. — 3. Das Nickeloxydulhydrat löst sich in äußerst geringer Menge in wässrigem Kali. Tupputi.

B. *Kohlensaures Nickeloxydul-Kali.* — a. $K^2O,NiO,2CO^2,4H^2O$. — Man fügt allmählich salpeters. Nickeloxydul zu einer conc. Lösung von sehr überschüssigem $^2/_3$-gesättigt-kohlens. Kali. Der Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in glänzende, apfelgrüne Krystallnadeln. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3], 33, 96; *J. B.* 1851, 310). — b. $K^2O,2NiO,4CO^2,9H^2O$. — Wie a, aber mit halbgesättigt-kohlens. Kali. H. Deville. H. Rose. Ziemlich große, dunkelgrüne rhombische Prismen von 109°2′. Die Endkrystallisation ist überall undeutlich, daher das System nicht bestimmbar. G. Rose. Wird von Wasser zersetzt, daher mit halbgesättigt-kohlens. Kali zu waschen und zwischen Papier (oder auf Porzellan, Deville) zu trocknen. Verliert bei 100° 32,7 Proc. an Gewicht, behält dabei seine Form, wird aber gelblich und undurchsichtig; läßt beim Glühen 48,84 Proc. Nickeloxydul und kohlens. Kali (Rechn. 51,20). H. Rose (*Pogg.* 84, 566; *J. B.* 1851, 307).

a.			Deville.
K^2O	94	28,57	28,65
NiO	75	22,80	22,45
2 CO^2	88	26,75	26,50
4 H^2O	72	21,88	22,40
	329	100,00	100,00
$K^2.O^2.CO,Ni.O^2.CO.4H^2O$			

b.			Deville.	Rose.
K^2O	94	16,15	16,50	15,70
2 NiO	150	25,77	25,45	25,01
4 CO^2	176	30,24	30,20	29,31
9 H^2O	162	27,84	27,85	29,98
	582	100,00	100,00	100,00
$KH.O^2.CO,Ni.O^2.CO,4H^2O$				

C. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali.* — Im wasserfreien Zustande gelb. Schmilzt bei schwachem Glühen zu einer braunen Flüssigkeit, welche [gelb und krystallisch erstarrt, Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3], 16, 253) und]

sich nach dem Erkalten in Wasser zu einem gelben, sich allmählich lösenden Pulver vertheilt. GMELIN. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen in ein schwarzes Gemenge von Nickeloxydul und schwefels. Kali. — Wird an feuchter Luft grün und bildet mit Wasser bläulichgrüne durchsichtige luftbeständige Krystalle, von 2,124 spec. Gew. KOPP, isomorph mit schwefels. Magnesia-Ammoniak u. s. w. MITSCHERLICH. Monoklinisch von kurzprismatischem Habitus, selten tafelförmig durch Vorwalten von 0P. In der Zone der Hauptaxe liegen: ∞P, ∞P2̀ (dies nur bei größeren Individuen), ∞P∞̀; außerdem tritt neben 0P ziemlich untergeordnet auf das Klinodoma P∞̀ und das Hemiorthodoma 2P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°52′; ∞P2̀ : ∞P∞̀ = 144°56′; 2P∞ : 0P = 116°34′; P∞̀ : P∞̀ = 128°46′; P∞̀ : 0P = *154°23′; P∞̀ : ∞P∞̀ = 128°46′; P∞̀ : 0P = *154°23′; P∞̀ : ∞P∞̀ = 115°37′; P : P (Klinod. Polk.) = 130°56′; ∞P : P = 122°11′; P : 0P = 135°36′; ∞P : 0P = *77°47′; ∞P : 2P∞ = 127°31′; 2P∞ : P = 145°25′; ∞P : P∞̀ = 116°12′. MURMANN u. ROTTER (*Wien. Akad. Ber.* 34, 156). Daselbst auch ausführliche Angaben über die optischen Eigenschaften. Vergl. auch SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3], 33, 391; *J. B.* 1851, 167). Frühere Messungen von BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 438) und RAMMELSBERG (*Krystallograph. Chemie*, Berlin, 1855, 242) stimmen mit den mitgetheilten bis auf wenige Minuten überein. Verliert bei 100° nur 0,12 Proc. Wasser. v. HAUER. In 8 bis 9 Th. kaltem Wasser löslich. TUPPUTI. 100 Th. Wasser lösen bei

0°	10°	14°	20°	30°	36°	49°	55°	60°	75°
5,3	8,9	10,5	13,8	18,6	20,4	27,7	32,4	35,4	45,6

Th. wasserfreies Salz. TOBLER (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). — 100 Th. der gesättigten Lösung halten bei 20° 8,7, bei 40° 12,3, bei 60° 17,6, bei 80° 22,0 Th. wasserfreies Doppelsalz. v. HAUER (*J. pr. Chem.* 74, 433; *J. B.* 1858, 201).

			PROUST.	COOPER.	WATTS.	PIERRE.	SCHMIDT.
K^2O	94	21,51		20,48	21,52		21,75
NiO	75	17,16	15	17,54	17,12	17,15	17,06
2 SO^3	160	36,69		37,90	36,35	36,55	36,61
6 H^2O	108	24,71	24	24,08	24,96		24,78
$K^2.O^2.SO^2,Ni.O^2.SO^2,6H^2O$	437	100,00		100,00	99,95		100,20

D. *Selensaures Nickeloxydul-Kali.* — Durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösungen erhält man große durchsichtige Krystalle von der Form des entsprechenden Sulfats. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 305; *J. B.* 1860, 86). Monoklinisch, von kurzsäulenförmigem Habitus. Es wurden beobachtet: ∞P, 0P, P∞̀, 2P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°28′; 0P : ∞P = 102°2; 0P : 2P∞ = *116°25′; 0P : P∞̀ = 153°56′½; P∞̀ : P∞̀ (oben) = 127°53′; 2P∞ : P∞̀ = 113°33′½; 2P∞ : ∞P = 127°33′½; P∞̀ : ∞P (vorn) = 116°21′½; P∞̀ : ∞P (hinten) = 93°59′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 8′ ab. Spaltbarkeit deutlich parallel 0P. G. VOM RATH (*Pogg.* 115, 487 und 116, 364). Verliert bei 100° 13,35 Proc. Wasser (4 At. = 13,54). v. HAUER. Spec. Gew. 2,539. TOPSÖE (*Tidsskr. for Chem. og Phys.*, 1870, 9, 245).

			v. HAUER.
K^2O	94	17,68	
NiO	75	14,10	13,22
2 SeO^3	254,8	47,91	47,71
6 H^2O	108	20,31	
$K^2.O^2.SeO^2,Ni.O^2.SeO^2,6H^2O$	531,8	100,00	

E. *Fluornickelkalium.* — Kleine, körnige, blaß apfelgrüne, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

F. *Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali.* — Aus salpeters. Nickeloxydul und überschüssigem salpetrigs. Kali bilden sich bräunlichrothe Oktaeder

des Doppelsalzes, in Wasser ziemlich leicht mit grüner Farbe löslich. N. W. FISCHER (*Pogg.* 74, 115; *J. B.* 1847 u. 1848, 384). LANG u. ERDMANN verwenden essigs. Nickeloxydul; HAMPE die frisch bereitete Lösung von salpetrigs. Nickeloxydul. Vollkommen luftbeständig. HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 346; *J. B.* 1863, 163). Aeußerst leicht in Wasser löslich, läßt sich durch vorsichtiges Verdunsten wieder unverändert erhalten. HAMPE. LANG. Die schwach alkalisch reagirende Lösung läßt sich ohne merkbare Zersetzung kochen; erst bei längerem Sieden entsteht eine geringe grüne Fällung. LANG (*Sv. Vet. Akad. Handlingar* 1860; *J. B.* 1862, 101). Nach HAMPE zersetzt sich die Lösung lange bevor sie die Siedhitze erreicht hat unter Stickoxydentwicklung und eine grüne Gallerte von basisch salpetrigs. Nickeloxydul fällt zu Boden. Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung das Nickel vollständig; das Filtrat hält dann Ammoniak. LANG. In absolutem Weingeist ist das Salz unlöslich, HAMPE, LANG, jedoch zersetzt es sich beim Kochen damit unter Abscheidung von basisch salpeters. Nickeloxydul, LANG; von 90-proc. Weingeist wird es spurweis aufgenommen. HAMPE. — Trocken erhitzt zersetzt es sich bevor es schmilzt; aus der geschmolzenen schwarzen Masse entwickeln Säuren reichlich Stickoxyd. LANG.

	Bei 100°.		LANG.	HAMPE.	ERDMANN.
2 K^2O	188	38,30	38,09	38,41	37,90
NiO	75	15,27	15,07	15,09	15,26
3 N^2O^3	228	46,43	46,97		46,29
4(K.O.NO),Ni.O^2.$(NO)^2$	491	100,00	100,13		99,45

Außerdem fand HAMPE 15,43 Proc. mit NiO verbundene salpetrige Säure (Rechn. 15,34). LANG und ERDMANN trockneten ihr Salz bei 100°, HAMPE giebt keine Trocknungsweise an. Nach LANG verliert das lufttrockne Salz höchstens 0,13 Proc. bei 100°. Nach ERDMANN verliert dagegen das krystallisirte Salz bei 100° 3,67 Proc. Wasser (1 At. = 3,54).

Nickel und Natrium.

A. *Kohlensaures Nickeloxydul-Natron.* — Nickeloxydul löst sich vor dem Löthrohr nicht in kohlens. Natron. — a. Beim Vermischen von salpeters. Nickeloxydul mit überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Natron erhält man einen hellgrünen Niederschlag, der auch nach längerer Zeit nicht krystallisch wird. Er enthält 3,6 Proc. Natron, ROSE, 8,8 Proc., DEVILLE, und scheint keine bestimmte Verbindung zu sein. — b. Bei allmählichem Vermischen von salpeters. Nickeloxydul mit einer conc. Lösung von ²/₃-gesättigt-kohlens. Natron, so daß letzteres im Ueberschuß bleibt, entsteht ein flockiger Niederschlag, der bald krystallisch wird und kleine grasgrüne Rhomboeder bildet, die der Würfelform sehr nahe kommen. H. DEVILLE.

			DEVILLE.
Na^2O	62	15,31	15,6
NiO	75	18,52	18,9
2 CO^2	88	21,73	21,6
10 H^2O	180	44,44	44,4
$Na^2.O^2$.CO,Ni.O^2.CO,10H^2O	405	100,00	100,5

B. Mit *Borax* bildet weniger Nickeloxydul vor dem Löthrohre in der äußern Flamme ein in der Hitze hyazinthfarbiges, in der Kälte blaßgelbes Glas; in größerer Menge ein in der Hitze undurchsichtig dunkelbraunes, in der Kälte klar dunkelrothes. Die innere Flamme färbt das Glas grau, durch feinvertheiltes reducirtes Nickel, welches sich dann ohne zu schmelzen dichter vereinigt. BERZELIUS. Zusatz

von Salpeter oder einem andern kalihaltenden Körper führt die braune Farbe des in die äußere Flamme gehaltenen Glases in die bläuliche oder dunkelpurpurfarbene über. HARKORT.

C. Gegen *Phosphorsalz* zeigt das Nickeloxydul dieselben Verhältnisse, nur verschwindet die Farbe in der Kälte fast völlig, und die innere Flamme wirkt nicht reducirend, wohl aber Zinn nach einiger Zeit. BERZELIUS.

D. *Orthophosphorsaures Nickeloxydul-Natron.* $NiNa.O^3.PO,7H^2O$. — Der aus Nickelsalzen durch $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron gefällte Niederschlag wird durch mehrtägige Digestion krystallisch. DEBRAY (*Compt. rend.* 59, 40; *J. B.* 1864, 132).

E. *Metaphosphorsaures Nickeloxydul-Natron.* — Wie das entsprechende Kobaltsalz (III, 511). — Grünlich-gelbes wasserfreies Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich. MADDRELL (*Ann. Pharm.* 61, 56).

			MADDRELL.
Na^2O	62	4,12	4,06
6 NiO	450	29,88	29,79
7 P^2O^5	994	66,00	66,15
$Na.O.PO^2,3[Ni.O^2.(PO^2)^2]$	1406	100,00	100,00

Salpetrigs. Natron bildet mit salpetrigs. Nickeloxydul keine krystallische Verbindung. LANG.

Nickel und Cäsium.

Mit den schwefels. Salzen der Magnesiagruppe bildet das schwefels. Cäsiumoxyd Doppelsalze vom gewöhnlichen Typus mit 6 At. Wasser. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* 113, 187; *J. B.* 1861, 180). — So auch das schwefels. *Rubidiumoxyd.*

Nickel und Lithium.

Ein Doppelsalz von schwefels. Nickeloxydul mit schwefels. Lithion scheint nicht zu existiren. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.*, Nov. 1848, 385; *J. B.* 1847 u. 1848, 394).

Nickel und Barium.

A. *Nickeloxydul-Baryt.* — Fällt nieder beim Vermischen des Nickeloxydul-Ammoniaks mit Barytwasser; durch schwefels. Ammoniak oder schwefels. Kali zersetzbar. BERZELIUS.

B. *Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Baryt.* — Aus den gemischten Lösungen von essigs. Nickeloxydul und salpetrigs. Baryt setzt sich nach einigen Stunden ein hellrothes Pulver ab, das fest an den Gefäßwanden haftet. In Wasser mit grüner Farbe etwas leichter löslich als salpetrigs. Nickeloxydul-Kali. Läßt sich nicht deutlich krystallisch erhalten. LANG. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Bildung einer grünlichweißen Salzmasse. ERDMANN. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. LANG.

	Bei 100°.		LANG.
2 BaO	306	50,25	49,54
NiO	75	12,32	11,99
3 N^2O^3	228	37,43	
$2[Ba.O^2(NO)^2],Ni.O^2.(NO)^2$	609	100,00	

C. *Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt.* — 1. Fällt nieder aus essigs. Nickeloxydul und salpetrigs. Kali-Baryt, und zwar aus concentrir-

teren Lösungen sogleich, aus verdünnteren nach einigen Stunden. LANG. — 2. Aus essigs. Baryt und salpetrigs. Nickeloxydul-Kali. LANG. — 3. Aus einer mit Chlorbarium versetzten Lösung von Nickelchlorür auf Zusatz von überschüssigem salpetrigs. Kali. ERDMANN. — Nach (1) und (2) bräunlich gelbes, scheinbar amorphes Pulver, welches aus mikroskopischen quadratischen Tafeln besteht. LANG. Nach (3) braungelber krystallischer Niederschlag, bei langsamer Bildung sehr fest an den Gefäßwänden haftend. ERDMANN. Schwer in kaltem, leichter und ohne sichtbare Zersetzung mit grüner Farbe in heißem Wasser löslich, LANG, daraus beim Erkalten in mikroskopischen Würfeln mit Oktaederflächen anschießend. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich theilweise wie das Kalksalz. ERDMANN. Durch freiwilliges Verdunsten erhält man nur gelbe, anscheinend amorphe Krusten. Unlöslich in Weingeist. LANG.

Lufttrocken oder bei 100°.			LANG.
K^2O	94	17,09	16,86
BaO	153	27,82	27,62
NiO	75	13,64	13,21
3 N^2O^3	228	41,55	
2(K.O.NO),Ba.O^2.$(NO)^2$,Ni.$O^2$$(NO)^2$	550	100,00	

Nickel und Strontium.

A. *Nickeloxydul-Strontian.* — Wie Nickeloxydul-Baryt. BERZELIUS.

B. *Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Strontian.* — Wie die Barytverbindung (3). Röthlich gelber krystallischer Niederschlag. Verhält sich gegen Wasser wie das Barytsalz. Aus der erkalteten Lösung scheidet es sich in sehr harten, aus mikroskopischen Würfeln bestehenden Krusten aus. Verliert kein Wasser bei 140°. ERDMANN.

			ERDMANN.
K^2O	94	18,78	19,22
SrO	103,6	20,69	20,07
NiO	75	14,98	14,40
3 N^2O^3	228	45,55	
2(K.O.NO),Sr.O^2.$(NO)^2$,Ni.O^2.$(NO)^2$	500,6	100,00	

Nickel und Calcium.

A. *Nickeloxydul-Kalk.* — Wie Nickeloxydul-Baryt.

B. *Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk.* — 1. Kobaltfreie Nickellösungen, welche Chlorcalcium halten, geben mit überschüssigem salpetrigs. Kali einen gelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag. KÜNZEL (*Anal. Zeitschr.* 3, 161; *J. B.* 1864, 717). Aus concentrirten, viel Chlorcalcium haltenden Flüssigkeiten fällt fast alles Nickel nieder. ERDMANN. — 2. Aus salpetrigs. Nickeloxydul-Kali durch Chlorcalcium. ERDMANN. Essigsäure in nicht sehr großem Ueberschuß verhindert die Fällung nicht. — Sehr schwer in kaltem, ziemlich reichlich in siedendem Wasser mit grüner Farbe löslich. Jedoch zersetzt sich das Salz theilweise beim Erhitzen mit Wasser unter Stickoxydentwicklung und Bildung eines grünen, nicht löslichen, sehr basischen salpetrigs. Nickeloxyduls. Das durch rasche Fällung erhaltene Doppelsalz zersetzt sich theilweise schon in kaltem Wasser, das langsam ausgeschiedene nicht merk-

lich. Letzteres besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen, gelblichen, oft sehr schön ausgebildeten Reguläroktaedern. Unlöslich in Weingeist, und dadurch aus seiner wässrigen Lösung fällbar. Verliert kein Wasser bei 130 bis 140°; in stärkerer Hitze schmilzt es unter Schwärzung und Entwicklung salpetriger Säure. Wasser zieht aus der geglühten Masse Kalk und salpetrigs. Kali und läßt Nickeloxydul. Erdmann (*J. pr. Chem.* 97, 387; *J. B.* 1866, 245).

			Erdmann.
K^2O	94	20,75	20,21
CaO	56	12,36	11,99
NiO	75	16,56	16,05
$3\ N^2O^3$	228	50,33	
$2(K.O.NO),Ca.O^2.(NO)^2,Ni.O^2.(NO)^2$	453	100,00	

Nickel und Magnesium.

A. Magnesium fällt aus angesäuerten Nickelsalzen stark magnetisches Nickel unter Wasserstoffentwicklung, Phipson (*Lond. R. Soc. Proc.* 13, 217; *J. B.* 1864, 192); Roussin (*J. Pharm.* [4], 3, 413; *J. B.* 1866, 170); aus neutralen Nickelsalzen langsam Oxydulhydrat. Commaille (*Compt. rend.* 63, 556; *J. B.* 1866, 171). — Nickel läßt sich nicht mit Magnesium legiren. Parkinson (*Chem. Soc. J.* [2], 5, 117; *J. B.* 1867, 197).

B. *Nickeloxydul-Magnesia.* — Fällt beim Versetzen eines mit Magnesiasalz gemischten Nickelsalzes mit Ammoniak nieder, ohne daß überschüssiges Ammoniak alles Nickeloxydul daraus auszuziehen vermag. Berzelius.

C. *Phosphorsaure Nickeloxydul-Magnesia.* — Fällt aus einer Phosphorsäure haltenden Lösung des Nickeloxyduls und der Magnesia in einer Säure bei Zusatz von Ammoniak nieder, auch wenn dieses vorwaltet. H. Rose.

D. *Schwefelsaure Nickeloxydul-Magnesia.* $Mg.O^2.SO^2,3(Ni.O^2.SO^2),28H^2O$. — Gef. 46 Proc. H^2O, 35 SO^4 (Rechn. 46,28 u. 35,26). Spec. Gew. 1,877. Schiff.

E. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze von schwefelsaurem Nickeloxydul mit schwefels. Kali und Ammoniumoxyd.* — Schön smaragdgrün. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2)$, $Mg.O^2.SO^2,Ni.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,75 Proc. $(NH^4)^2O$; 5,36 MgO; 9,93 NiO; 42,37 SO^3; 28,59 H^2O (Rechn. 13,77; 5,39; 9,93; 42,38; 28,60). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Mg.O^2.SO^2$, $Ni.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 22,43 Proc. K^2O; 4,84 MgO; 8,93 NiO; 38,11 SO^3; 25,69 H^2O (Rechn. 22.41; 4,77; 8,94; 38,14; 25,74). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

Der *Hydromagnesit* hält bisweilen bis zu 1,25 Proc. NiO. Siehe *Dana's Syst.* 5. Edit. 708.

Nickel und Cerium.

Salpetersaures Nickel-Ceroxydul. — 1. Die gemischten Lösungen geben nach dem Erkalten schön smaragdgrüne, zollgroße Krystalle, die sich an der Luft und neben Schwefelsäure sehr gut erhalten. Lange (*J. pr. Chem.* 82, 140; *Chem. Centr.* 1861, 455). Aus wenigen cbm. Lösung bildet sich oft ein einziger wohl ausgebildeter Krystall von 1/2 Zoll Länge und darüber. Zschiesche. — 2. Aus salpeters. Ceroxydoxydul und salpeters. Nickeloxydul erhält man neben Chlorcalcium und Aetzkalk schöne glänzende, oft ziemlich große Krystalle, leicht in Wasser löslich, an der Luft bald feucht und blind werdend. Holzmann (*J. pr. Chem.* 75, 321; *Chem. Centr.* 1859, 257). Aus dem Gemisch scheidet sich zuerst etwas dunkles Pulver, vielleicht Nickeloxydhydrat. Die filtrirte Lösung setzt im Exsiccator oder im Wasserbade in dem Maße wie Salpetersäure entweicht, basisch-salpeters. Ceroxydoxydul

ab und auf diesem gelbgrüne und blaugrüne Krystalle. Zschiesche (*J. pr. Chem.* 82, 90; *J. B.* 1869, 260). Hexagonal und zwar rhomboedrisch; von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0R. Außerdem R und −2R, letzteres sehr untergeordnet. R (Polkantenwinkel) = 110°46'; R : 0R = 139°1'; −2R (Polkantenwinkel) = 82°43'; −2R : 0R = 119°55'. Carius (*J. pr. Chem.* 75, 352; *J. B.* 1858, 133).

			Lange.	Holzmann.	Zschiesche.	
			(1)	(2) Mittel.	Blau-grünes	gelb-Salz.
CeO	108	19,89	21,06	19,63	19,41	19,20
NiO	75	13,81	13,02	13,66	14,08	15,04
2 N^2O^5	216	39,78	40,74	38,86	38,53	37;13
8 H^2O	144	26,51		26,77		
$Ce.O^2.(NO^2)^2,Ni.O^2.(NO^2)^2,8H^2O$	543	100,00		99,02		

Holzmann gab die Formel: $CeO,Ce^2O^3,3NiO,3N^2O^5,25H^2O$. Zschiesche zeigte, daß das nach (2) erhaltene Salz identisch mit dem nach (1) dargestellten ist.

Nach Holzmann erhält man beim Einengen der Mutterlauge des nach (2) dargestellten Salzes ein braunes Doppelsalz, das 1 At. Ceroxydoxydul auf 1 At. NiO hält.

Nickel und Beryllium.

Schwefelsaure Nickeloxydul-Beryllerde. — a. $[Ni,Be].O^2.SO^2,4H^2O$. — Aus neutraler Lösung werden gut ausgebildete quadratische Krystalle erhalten. — b. $[Ni,Be].O^2.SO^2,6H^2O$. — Monoklinische Krystalle, bei 50 bis 60° ausgeschieden. Sie zerfallen an der Luft zu einem undurchsichtigen Aggregat. — c. $[Ni,Be].O^2.SO^2,7H^2O$. — Rhombische Krystalle [bei gewöhnlicher Temperatur aus saurer Lösung erhalten?], die bald zu einem undurchsichtigen Aggregat zerfallen. Klatzo (*Ueber die Const. der Beryllerde*, Dorpat 1868; *J. B.* 1868, 205).

	Klatzo.		
	a.	b.	c.
BeO	8,81	1,40	1,47
NiO	11,21	25,02	23,68
SO^3	40,03	31,28	30,46

Nickel und Aluminium.

A. *Nickel-Aluminium.* — Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Schwefelnickel mit geringem Schwefelgehalt mit Aluminium. Tissier (*Compt. rend.* 52, 931; *J. B.* 1861, 199). — Al^6Ni. — Durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Aluminium, 3 sublimirtem Nickelchlorür und 20 Chlornatriumkalium erhält man einen Regulus, der mit verdünnter Salzsäure behandelt, zinnweiße Krystallblätter von 3,647 spec. Gew. hinterläßt. Löslich in conc. Salzsäure. Läßt, im Chlorwasserstoffgas auf eine gewisse Temperatur erhitzt, Nickel unter Verflüchtigung von Chloraluminium. Michel u. Wöhler (*Ann. Pharm.* 115, 102; *J. B.* 1860, 131).

B. *Thonerde-Nickeloxydul.* — Wie Nickeloxydul-Magnesia. Berzelius. — Geglüht blaßblau, nicht magnetisch. Elliot.

C. *Fluoraluminiumnickel.* — Durch Abdampfen des wässrigen Gemisches von Fluoraluminium und Fluornickel. Blaß apfelgrüne lange Nadeln, langsam, aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt daraus B nieder. Berzelius.

Nickel und Zirkonium.

A. *Fluorzirkoniumnickel.* — a. $2NiF^2,ZrF^4,12H^2O$. — Bildet sich leicht aus einer Lösung der einzelnen Salze, welche Flußsäure und Fluornickel im Ueberschuß enthält. Löst sich unverändert in Wasser. Beim Kochen der Lösung fallen einige Flocken von Fluornickel nieder. Läßt beim Rösten 47,13 Proc. Zirkonerde und Nickeloxydul (Rechn. 47,22). Wird erst durch oft wiederholtes Umkrystallisiren in meßbaren, schön smaragdgrünen, ziemlich glänzenden monoklinischen Krystallen erhalten, gewöhnlich Zwillings- und Drillingsbildungen. An einem einzelnen Krystalle beobachtete Marignac die vollständige Pyramide —P, P, so jedoch, daß P bedeutend überwog und ein schiefes Prisma bildete; außerdem erschien ziemlich ausgedehnt 0P, untergeordnet das Klinodoma P∞̀ und in der Zone der Orthodiagonale die Flächen —P∞, ∞P∞, 2P∞, P∞. Die Zwillinge hatten das Orthopinakoid ∞P∞ gemeinsam. Diese Zwillinge waren aufs Neue, doch nicht mit mathematischer Genauigkeit, nach der Fläche ¹/₃P zu rosettenartigen Drillingen verwachsen. — 0P : —P = *131°56′; 0P : P = 79°23′; —P : —P = 110°0′; —P : —P∞ = 145°0′; P∞̀ : P∞̀ = 70°18′; 0P : P∞̀ = 125°9′; P : P = 81°27′; P∞ : P = 130°44′; 0P : —P∞ = 144°40′; 0P : ∞P∞ = 119°10′; 0P : 2P∞ = 97°31′; 0P : P∞ = 73°36′; ∞P∞ : P∞ = *154°30′; ∞P∞ : 2P∞ = 158°21′; ∞P∞ : —P = 137°40′; ∞P∞ : P∞̀ = 106°18′; ∞P∞ : P 62°49′. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3], 60, 291).

			Marignac.
2 Ni	118	20,49	20,03
Zr	90	15,62	15,98
8 F	152	26,39	
12 H²O	216	37,50	
2NiF²,ZrF⁴,12H²O	576	100,00	

b. $NiF^2,ZrF^4,6H^2O$. — Grüne hexagonale Prismen, mit den entsprechenden Fluorsilicium- und Fluorzinnsalzen isomorph. R = 127°10′. Leicht nach den Prismenflächen spaltbar. Läßt beim Rösten 53,02 Proc. Zirkonerde und Nickeloxydul. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3], 60, 290; *J. B.* 1860, 139).

			Marignac.
Ni	59	15,90	15,75
Zr	90	24,26	24,66
6 F	114	30,73	
6 H²O	108	29,11	
NiF²,ZrF⁴,6H²O	371	100,00	

B. *Fluorzirkoniumnickelkalium.* — Scheidet sich fast vollständig aus den gemischten Lösungen von Fluorzirkoniumkalium und Fluorzirkoniumnickel. Sind die Lösungen heiß und concentrirt, so erscheinen gewöhnlich zuerst Nadeln von Fluorzirkoniumkalium, welche sich dann wieder lösen und in grüne glänzende Krystalle des Tripelsalzes umwandeln. — Monoklinisch, von sehr wechselndem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, ∞P∞, ∞P∞̀, außerdem P, —¹/₂P und das Hemiorthodoma P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 113°30′; 0P : ∞P∞ = 95°40′; 0P : P∞ = 114°19′; 0P : ∞P = 94°44′. — Verliert bei 100° kein Wasser, bei höherer Temperatur entweicht auch Fluorwasserstoff. Marignac.

			Marignac.
2 K	78	11,32	10,89
Ni	59	8,56	8,57
2 Zr	180	26,13	27,14
12 F	228	33,09	
8 H²O	144	20,90	
2KF,NiF²,2ZrF⁴,8H²O	689	100,00	

Nickel und Silicium.

Silicium mit Nickel einer heftigen Weißglühhitze ausgesetzt, giebt nur gesinterte, nicht geschmolzene Massen. Durch Reduction von Nickel mit Aluminium, Quarz und Kryolith erhält man einen gut geschmolzenen Regulus von Speisfarbe, welcher außer Silicium noch 12 bis 15 Proc. Aluminium hält. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 204).

Die *Chrysopras* hält bis 0,4 Proc. NiO; vergl. *Dana's Syst.*, 5. Edit., 194.

A. *Kieselsaures Nickeloxydul.* $2NiO,3SiO^2,3H^2O$. — Natürlich als *Conarit* in kleinen gelblichen bis grünen Körnern und Krystallen vom spec. Gew. 2,495 bis 2,619. Härte 2,5 bis 3. Hält 35,8 Proc. NiO; 46,6 SiO^2; 11,1 H^2O; 4,6 Al^2O^3 und kleine Mengen von Fe^2O^3, CoO, P^2O^5, As^2O^5 und SO^3. WINKLER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 24, 335; *Dana's Syst.*, 5. Edit., 405).

B. *Fluorsiliciumnickel.* — Durch Abdampfen der Lösung von kohlens. Nickeloxydul in Kieselflußsäure. Grüne Rhomboeder und sechsseitige Säulen, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 198). Hexagonal, rhomboedrisch. In den Combinationen herrscht ∞R vor; an den Enden findet sich R und 0R, oder R und —2R. — R : R (Polkante) = *127°34'; R : ∞R = 116°13'; —2R : —2R = 97°10'; ∞R : —2R = 131°23'; 0R : R = 149°14'; 0R : —2R = 130°0'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 8' ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 262). Vergl. auch GRAILICH (*Kryst. opt. Untersuchungen*, 75). Ueber die optischen Eigenschaften v. LANG (*Wien. Akad. Ber.* 54, [2], 163; über die Wärmeleitung v. LANG (*Pogg.* 135, 29). Spec. Gew. 2,109. TOPSÖE (*Tidsskr. for Phys. og Chemie* 9, 229, 1870). Läßt bei dunkler Rothgluth 31,93 Proc. $NiFl^2$. (Rechn. 31,39). MARIGNAC (*Ann. min.* [5], 15, 262; *J. B.* 1859, 208).

			MARIGNAC.
Ni	59	19,10	19,23
Si	28	9,06	
6 F	114	36,89	
6 H^2O	108	34,95	
$NiF^2,SiF^4,6H^2O$	309	100,00	

BERZELIUS nimmt 7 At. Wasser an.

Nickeloxydul ertheilt den kalihaltigen Glasflüssen eine bläuliche, den natronhaltigen eine Hyacinthfarbe.

C. *Kieselsaure Nickeloxydul-Magnesia.* — a. $2[Ni,Mg]O,3SiO^2,H^2O$. — Natürlich als *Alipit.* Erdig, apfelgrün. Spec. Gew. 1,45. Härte 2,5. Hält kleine Mengen von Al^2O^3, CaO, FeO. SCHMIDT (*Pogg.* 59, 388; *Dana's Syst.*, 5. Edit., 404). — b. $2[Ni,Mg]O,3SiO^2,6H^2O$. — Der natürliche *Genthit* ist amorph, blaß apfelgrün oder gelblich. Spec. Gew. 2,409. Härte 3 bis 4. Hält kleine Mengen FeO und CaO. Analysen: GENTH (*Keller u. Tiedemann's Monatsber.* 3, 487). HUNT (*Ann. Rep. on the Progress of the geol. Survey of Canada*, 1863, 507). Auch *Dana's Syst.* 471. — c. Der *Pimelit* hält 35,0 bis 35,8 Proc. SiO^2 und sehr wechselnde Mengen von NiO, Al^2O^3, Fe^2O^3, MgO und Wasser. Erdig. Spec. Gew. 2,23 bis 2,76. Härte 2,5. Analysen: KLAPROTH (*Beitr.* 2, 134). BAER (*J. pr. Chem.* 55, 49). Auch in *Dana's Syst.* 510. — Der *Serpentin* hält oft Spuren von NiO.

Nickel und Titan.

Fluortitannickel. — Durch Auflösen von Titansäure und Nickeloxydul in Flußsäure. Grüne leicht lösliche Krystalle. WEBER (*Pogg.* 120, 282; *J. B.* 1863, 211).

			WEBER.
Ni	59	17,82	33,22 (Ni + Ti)
Ti	50	15,11	
6 F	114	34,44	34,45
6 H^2O	108	32,63	
$NiF^2,TiF^4,6H^2O$	331	100,00	

Nickel und Wolfram.

Nickel legirt sich mit Wolfram nur bei gleichzeitiger Reduction beider Metalle. Bei mehr als 10 Proc. Wolfram entsteht wegen großer Schwerschmelzbarkeit dieser Legirungen kein Regulus. BERNOULLI (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153).

A. *Wolframsaures Nickeloxydul.* — a. *Neutrales.* — α. *Wasserfreies.* — 1. Durch Glühen wird β wasserfrei und braungelb. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 345). — 2. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Nickelchlorür und 2 Kochsalz bilden sich sehr gut ausgebildete rhombische Krystalle. Sie sind braun, durchscheinend, vom Aussehen der Zinkblende, sehr glänzend, von gelbem Strich. Beobachtete Combinationen: ∞P, ½P∞, 0P. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 56; *J. B.* 1863, 215). — β. *Gewässertes.* — Aus Nickelsalzen fällt normales wolframs. Kali ein hellgrünes Pulver, welches beim Glühen zu α wird und ungeglüht sich nicht in Wasser und Oxalsäure, aber in kochender Phosphor- oder Essigsäure und in warmem Ammoniak löst. ANTHON.

			ANTHON.	SCHULTZE.
	α.		(1)	(2)
NiO	75	24,43	25	24,88
WO^3	232	75,57	75	
$Ni.O^2.WO^2$	307	100,00	100	

	β.		ANTHON.
NiO	75	18,07	18
WO^3	232	55,90	54
$6\ H^2O$	108	26,03	28
$Ni.O^2.WO^2,6H^2O$	415	100,00	100

b. *Saures.* — Saures wolframs. Alkali giebt mit Nickelsalzen einen Niederschlag, der beim Schütteln zusammenbackt, an der Luft zu einer hellgrünen, etwas durchscheinenden Masse erhärtet. Das hellgrüne Pulver derselben wird unter Wasser wieder knetbar. Die Masse wird noch vor dem Glühen braun, verliert das Wasser und backt bei starkem Glühen etwas zusammen. Das nicht geglühte Salz löst sich nicht in Wasser, wenig in Oxalsäure, völlig in erwärmter Phosphor- und Essigsäure. ANTHON.

	Lufttrocken.		ANTHON.
$3\ NiO$	235	11,13	11
$7\ WO^3$	1624	76,94	77
$14\ H^2O$	252	11,93	12
$3NiO,7WO^3,14H^2O$	2111	100,00	100

ANTHON gab die Formel $NiO,2WO^3,4H^2O$; LOTZ (*Ann. Pharm.* 91, 49; *J. B.* 1854, 343) berechnet in Uebereinstimmung mit vielen von ihm dargestellten Salzen und mit ANTHON's Analyse die obige.

B. *Metawolframsaures Nickeloxydul.* $NiO,4WO^3,8H^2O$. — Durch Doppelzersetzung von Nickelvitriol und metawolframs. Baryt. Monoklinische Prismen oder Tafeln. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 273; *J. B.* 1861, 221).

C. *Dreifach-Schwefelwolframnickel.* $Ni.S^2.WS^2$. — Wie Kobalt (III, 517).

Nickel und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Nickeloxydul.* — 1. Molybdäns. Kali fällt Nickelchlorür licht apfelgrün, RICHTER, weiß, HATTCHET, in kochendem Wasser etwas löslich. — 2. Beim Zusammenschmelzen sehr verschiedener Mengen von molybdäns. Natron und wasserfreiem Nickelchlorür bilden sich außer lauchgrünen monoklinischen Prismen von molybdäns. Nickeloxydul auch noch citrongelbe, sehr zerfressene, anscheinend ebenfalls monoklinische, welche chlorhaltig sind. Die beiden Salze sind nicht zu trennen. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 53; *J. B.* 1863, 217).

B. *Dreifach-Schwefelmolybdännickel.* — Wie Kobalt (III, 518).

C. *Vierfach-Schwefelmolybdännickel.* — In feuchtem und trocknem Zustande schwarzbrauner Niederschlag, in überschüssigem Dreifach-Schwefelmolybdänkalium löslich, aber nach 24 Stunden wieder herausfallend. Berzelius.

D. *Fluoroxymolybdän-Fluornickel.* $NiF^2,MoO^2F^2.6H^2O$. — Durch Auflösen gleicher Atome von reinem oder kohlens. Nickeloxydul und Molybdänsäure in Flußsäure und Verdampfen der Lösung. Mit dem Kobaltsalz (III, 518) isomorph. Delafontaine (*N. Arch. ph. nat.* 30, 232; *J. B.* 1867, 236).

E. *Molybdänsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Wie die Kobaltverbindung (III, 518). Zersetzt sich durch Wasser, indem sich eine ammoniakreichere Verbindung löst und eine ammoniakärmere ungelöst bleibt. Sonnenschein (*J. pr. Chem.* 53, 341; *J. B.* 1851, 349).

			Sonnenschein.
2 NH^3	34	12,55	12,40
NiO	75	27,68	27,08
MoO^3	144	53,13	52,92
H^2O	18	6,64	6,27
$2NH^3,NiO,MoO^3,H^2O$	271	100,00	98,67

Nickel und Vanadin.

Vanadinsaures Nickeloxydul. — a. *Neutrales.* — Die wässrige Lösung giebt beim Abdampfen eine dunkelgelbe nicht krystallische Masse, in Wasser löslich, durch Weingeist mit gelber Farbe fällbar. — b. *Saures.* — Die Lösung läßt beim Abdampfen kleine dunkelgelbe Krystalle, in Wasser löslich, durch Weingeist mit dunkelgelber Farbe fällbar. Die Lösung in Ammoniak besitzt keine blaue Farbe. Berzelius.

Nickel und Chrom.

A. *Chromoxyd-Nickeloxydul.* — Der aus gleichen Atomen Nickeloxydul- und Chromoxydsalz durch Kochen mit kohlens. Natron erhaltene Niederschlag ist bläulich grün, geglüht graulich grün und nicht magnetisch. Elliot.

B. *Chromsaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Chroms. Kali giebt mit schwefels. Nickeloxydul erst in der Hitze einen reichlichen Niederschlag, Stokes (*Kastn. Arch.* 13, 191), welcher rothbraun, basisch und vollständig amorph ist. Malaguti u. Sarzeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 431). Die Flüssigkeit hält schwefels. Nickeloxydul-Kali. Stokes. Schmidt. — Beim Trocknen wird der Niederschlag sehr viel heller gelbbraun. Von kalter Kalilauge wird er kaum angegriffen, durch längeres Kochen wird alles Chrom entzogen. Freese (*Pogg.* 140, 250; *J. B.* 1869, 271). — Ueber die Zusammensetzung liegen sehr verschiedene Angaben vor. Nach Malaguti u. Sarzeau ist der Niederschlag $4NiO, CrO^3, 6H^2O$. Gef. 58,80 Proc. NiO; 20,36 CrO^3; 21,19 H^2O (Rechn. 59,03; 19,72; 21,25). — Nach Freese ist das bei Ueberschuß von chroms. Kali oder von Nickelvitriol gefällte, mit Wasser ausgekochte und bei 100° getrocknete Salz $3NiO, CrO^3, 3H^2O$. Gef. in dem mit überschüssigem chroms. Salz dargestellten 46,43 Proc. Ni, 13,93 Cr, 14,43 H^2O; in dem mit überschüssigem Nickelvitriol dargestellten Salz 46,33 Proc. Ni, 13,76 Cr (Rechn. 46,67; 13,76; 14,24). Nach Ihm verliert das Salz bei 190° 1 At. Wasser, das übrige bei 300° und zieht dann an feuchter Luft nur sehr langsam wieder 3 At. Wasser an. — E. A. Schmidt (*Ann. Pharm.* 156, 19) fand in dem aus 2 At. Nickelvitriol und 1 chroms. Kali dargestellten und an der Luft getrockneten Salz 50,69 Proc. NiO; 22,91 CrO^3; 26,40 H^2O (Rechn. für $3NiO, CrO^3, 6H^2O$ = 51,94; 23,14; 24,93); das aus 1 At. Nickelvitriol und 2 chroms. Kali gefällte hält lufttrocken 46,47 Proc. NiO, 25,14 CrO^3, 28,39 H^2O (Rechn. für 5NiO,

$2CrO^3$, $12H^2O$ = 47,38; 25,32; 27,30); aus 4 At. chroms. Kali und 1 Nickelvitriol bildet sich $2NiO$, CrO^3, $6H^2O$. (Gef. 41,84 Proc. NiO, 29 CrO^3, 29,16 H^2O; Rechn. 41,88; 27,97; 30,15); aus 10 bis 12 At. chroms. Kali auf 1 At. Nickelvitriol bildet sich wieder ein basisches Salz, mit 28,96 Proc. CrO^3 und 49,52 NiO, anscheinend ein Gemisch von $^2/_3$- und $^5/_2$-gesättigtem Salz.

b. *Normales und Saures.* — Beim Sättigen wässriger Chromsäure mit Nickeloxydul bildet sich eine saure Lösung, die 1 At. Nickeloxydul auf 2 Chromsäure hält. Malaguti u. Sarzeau. — Die Auflösung setzt ein in mehr Säure wieder lösliches Pulver ab und läßt nach Tupputi eine nicht krystallisirte zerfließliche Masse (von neutralem Salz, Freese), nach John eine rothe, farrenkrautartig krystallisirte. Beim Verdunsten zersetzt sie sich in gelbes basisches Salz und saures, nicht krystallisirendes. Freese.

C. *Chromsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — 1. Durch Uebergießen von B, a mit kaustischem Ammoniak erhält man schwere gelblichgrüne gerade rectanguläre Säulen, mit Weingeist und Aether zu waschen, und eine Lösung von Nickeloxydul-Ammoniak. Malaguti u. Sarzeau. — E. A. Schmidt rührt das basisch chroms. Salz mit Ammoniak zum dünnen Brei an, leitet Ammoniak ein, bis die braune Farbe gänzlich verschwunden, spült das sich ausscheidende Krystallpulver mit wenig ammoniakhaltigem Wasser und trocknet möglichst schnell ohne Wärme. Oder Er überschichtet die Lösung mit Weingeist, wobei allmählich wohlausgebildete Krystalle sich bilden. — 2. Man leitet in die durch Sättigen von Chromsäure mit Nickeloxydul erhaltene saure Lösung Ammoniak, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet, welcher allmählich gelbgrünen Krystallen Platz macht. Die Mutterlauge hält chroms. Ammoniumoxyd. Malaguti u. Sarzeau. — 3. Man fügt zu der gesättigten Lösung von Nickeloxydulammoniak Krystalle von chroms. Ammoniumoxyd, wobei sich sofort Krystalle von c abscheiden. E. A. Schmidt. — Dichroistisch, Schmidt; zersetzbar durch Luft und Wasser, Malaguti u. Sarzeau, sowie durch Erwärmen unter Bildung von B, a; löst sich verhältnißmäßig leicht in Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. Schmidt. — Die Zusammensetzung wird verschieden angegeben, von Malaguti u. Sarzeau zu $6NH^3$, NiO, CrO^3, $4H^2O$ (gef. 29,26 Proc. NH^3, 21,35 NiO, 29,49 CrO^3; Rechn. 29,21; 21,48; 28,7); von E. A. Schmidt zu $6NH^3$, NiO, CrO^3 (gef. 36,61 Proc. NH^3, 27,06 NiO, 36,26 CrO^3; Rechn. 36,79; 27,06; 36,15).

Nickel und Mangan.

Uebermangans. Kali fällt nicht das Chlornickel. Fromherz.

Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd. — Schön smaragdgrün. Sie verlieren bei 180° ihr Wasser. — a. $2[(NH^4)^2.O^2.SO^2]$, $Mn.O^2.SO^2$,$Ni.O^2.SO^2.12H^2O$. Gef. 13,22 Proc. $(NH^4)^2O$; 9,04 MnO; 9,54 NiO; 40,76 SO^3; 27,43 H^2O; (Rechn. 13,23; 9,03; 9,54; 40,71; 27,48). — b. $2(K^2.O^2.SO^2)$, $Mn.O^2.SO^2$,$Ni.O^2.SO^2$,$12H^2O$. Gef. 21,64 Proc. K^2O; 8,17 MnO; 8,62 NiO; 36,78 SO^3; 24,79 H^2O (Rechn. 21,61; 8,16; 8,62; 36,78; 24,83). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

Nickel und Arsen.

A. *Arsen-Nickel.* — Durch sehr wenig Arsen wird das Nickel schon vor dem Löthrohr unter Borax schmelzbar, bleibt dabei aber noch ductil und magnetisch. Berzelius. — a. Ni^4As^2. — *α*. 100 Th. feinvertheiltes Nickel, mit 200 Arsen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 150 bis 156 Th. (Rechn. 163,56) eines pulvrigen oder spröden Arsennickels. Gehlen.

— β. 100 Th. arsens. Nickeloxydul, im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern 61,5 Th. Arsennickel als grauweißes sprödes nicht magnetisches Korn von feinkörnigem Gefüge, welches ungefähr halb so viel Arsen enthält, als der Niccolit. BERTHIER.

Ueber den sogenannten *Plakodin*, wahrscheinlich ein Hüttenproduct, von BREITHAUPT (*Pogg.* 53, 631) als Mineral angesehen, vergl. PLATTNER (*Pogg.* 58, 283), SCHNABEL (*Pogg.* 84, 585; *J. B.* 1851, 755), G. ROSE (*Pogg.* 84, 589; *J. B.* 1851, 756), PLATTNER (*Pogg.* 85, 461; *J. B.* 1852, 835).

b. Ni^3As^2. — *Krystallisirte Kobaltspeise.* — Beim Abbruch eines schadhaft gewordenen Blaufarbenofens gefunden. Bildet sich selten in der aus den Glashäfen abgelassenen Kobaltspeise. Scheint durch längeres Schmelzen des in den Kobalterzen enthaltenen Niccolits zu entstehen. Stark glänzend, hell tombakfarben, blasser roth als Niccolit; nicht magnetisch. WÖHLER (*Pogg.* 25, 302). Tetragonal. Combinationen von P und 0P; oder 2P, P, 0P. P : P (Polkante) = *106°28′; P : P (Mittelkante) = 115°39′; P : 0P = 122°10′; P : 2P = 165°17′; 2P : 2P (Mittelkante) = 145°5′. Spec. Gew. 7,4 bis 7,9. GURLT (*Pyrogene künstl. Mineralien*, Freiberg, 1857, 35).

	Krystallisirt.			WÖHLER.	SCHLOSS-BERGER.	GURLT.
3 Ni	177	54,13		52.70	49,45	49,68
2 As	150	45,87		44,05	44,72	43,20
			Fe		0,45	Spur
			Cu	1,60	1,16	Spur
			Co		0,81	4,85
			S	1,65	1,82	0,34
Ni^3As^2	327	100,00		100,00	98,41	98,07

SCHLOSSBERGER (*Pogg.* 84, 589). Andere Analysen von Kobalt- und Nickelspeisen von ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 12), FRANCIS (*Pogg.* 50, 519), SCHNEIDER (*J. pr. Chem.* 43, 317; *J. B.* 1847 u. 1848, 1039), SCHNABEL (*Pogg.* 71, 516; 84, 587). WAGNER (*Dessen Handb. d. techn. Chemie*, Leipzig 1871, 38).

c. NiAs. — Natürlich als *Niccolit.* Auch einige Nickelspeisen nähern sich dieser Zusammensetzung. Siehe GURLT (*Pyrogene künstl. Mineralien*, Freiberg, 1857, 33). — Der Niccolit krystallisirt hexagonal in doppelt 6seitigen Pyramiden, GLOCKER (*J. pr. Chem.* 12, 182), und ist isomorph mit Antimonnickel (Breithauptit). Selten erscheint außer P auch noch die basische Fläche 0P : P = 136°35′; P : P (Polkante) = 138°48′. Gewöhnlich derb; blaß kupferroth, von blaßbräunlichem Strich. Spec. Gew. 7,33 bis 7,67. Härte 5 bis 5,5.

				STROMEYER. Riechelsdorff.		SCHEERER. Kragerö.
Ni	59	44,03		44,21		44,98
As	75	55,97		54,73		54,35
			Fe	0,34		0,21
			Pb	0,32	Cu	0,11
			S	0,40		0,14
NiAs	134	100,00		100,00		99,79

STROMEYER (*Gött. Gelehrt. Anz.* 1817, 204). SCHEERER (*Pogg.* 45, 292). Diese und andere Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 60.

d. $NiAs^2$. — α. Natürlich als *Chloanthit*, einer fast oder völlig kobaltfreien Varietät des Smaltits. Vergl. Nickel und Kobalt.

			RAMMELSBERG. Kamsdorf.	
Ni	59	28,23	28,40	29,50
2 As	150	71,77	70,34	70,93
			Spuren von Eisen	
$NiAs^2$	209	100,00	98,74	100,43

β. Natürlich als *Rammelsbergit.* — Rhombisch ∞P : ∞P = 123—124°, (?) Spec. Gew. 7,099 bis 7,188, BREITHAUPT. Härte 5,25 bis 5,75. Schwach dehnbar.

Sonst gleich Lölingit (III, 419). Hält kleine Mengen Bi, Cu und S. Analyse: Hoffmann (*Pogg.* 15, 491).

B. *Arsenigsaures Nickeloxydul.* — Aus arsenigs. Kali und einem aufgelösten Nickelsalze. — Apfelgrünes Pulver, welches in einer Glasröhre geglüht Wasser und einen Theil der arsenigen Säure verliert, dabei schwärzlich, dann olivengrün (hellgrün, Berzelius) wird. Beim Erhitzen des Salzes in einem Platintiegel verflüchtigt sich die Säure schnell und das Oxydul bleibt rein zurück. — Nicht in Wasser, leicht in Ammoniak löslich. Proust. — Löst sich in Kali und Natron nur im Entstehungszustande, wenn arsenige Säure mit überschüssigem Alkali zu einem löslichen Nickelsalz gesetzt wird. Reynoso (*Compt. rend.* 31, 68; *J. B.* 1850, 317). — $3NiO,2As^2O^3,4H^2O$. — Bei raschem Zusatz von arsenigs. Kali zu einem Gemisch von Nickelchlorür mit stark überschüssigem Salmiak färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau ohne Fällung und setzt dann unter Entwicklung von Ammoniak einen grünlich-weißen Niederschlag ab. Beim Erhitzen färbt sich das Salz dunkler grün, läßt Wasser, dann arsenige Säure entweichen, während arsens. Salz bleibt. $3NiO,2As^2O^3 + 2O = Ni^3.O^6.(AsO)^2 + As^2O^3$. Wird durch Salpetersäure zu arsens. Salz, durch Salzsäure zu arseniger Säure und Chlornickel, durch Ammoniak mit violetter Farbe gelöst. Girard (*Compt. rend.* 34, 918; *J. B.* 1852, 379).

Bei 110°.			Girard.
3 NiO	225	32,47	32,65
2 As^2O^3	396	57,14	57,05
4 H^2O	72	10,39	10,30
$3NiO,2As^2O^3,4H^2O$	693	100,00	100,00

C. *Arsensaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — α. $5NiO,As^2O^5$. — Kommt natürlich vor. Derb-krystallisch oder amorph. Dunkelgrasgrün bis bräunlich. Spec. Gew. 4,838. Härte 4. Hält 62,07 Proc. NiO, 36,57 As^2O^5 (Rechn. 61,98 u. 38,02), außerdem kleine Mengen von CoO, CuO, Bi^2O^3, Fe^2O^3, P^2O^5. Bergemann (*J. pr. Chem.* 75, 239; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 547). — β. $4NiO,As^2O^5$? Als Hüttenproduct durch Oxydation einer Kobaltspeise in erhöhter Temperatur gebildet. Grasgrün mit dunkleren Nuancen. Hausmann (*Beitr. zur metallurg. Krystallk.*, Göttingen 1852, 50) erkannte die mikroskopischen Krystalle als monoklinische Formen. Sie bilden durch Combination von ∞P und $\infty P\grave{\infty}$ ein sechsseitiges Prisma, welches oben durch Hemidomen, oder wie beim Gyps durch die vollständige Pyramide oder durch —P begrenzt ist. Auch scheint die Lage der Blätterdurchgänge derjenigen des Gypses analog zu sein. — b. *Gesättigt.* — α. *Wasserfrei.* — Das natürliche ist amorph, schwefelgelb. Spec. Gew. 4,982. Härte 4. Hält 48,24 Proc. NiO, 50,53 As^2O^5 (Rechn. 49,45 u. 50,55), sonst dieselben Bestandtheile wie a. Bergemann. — β. *Gewässert.* — Durch Doppelzersetzung erhält man ein apfelgrünes Pulver oder apfelgrüne Krystallkörner. Tupputi. — Verliert in der Hitze Wasser, wird hyacinthfarben und durchsichtig, in der Rothglühhitze hellgelb und zeigt bei höherer Temperatur keine weitere Veränderung, außer bei Zutritt einer brennbaren Materie. Proust. Entwickelt beim Erhitzen mit Schwefel schweflige Säure, gelbes, dann rothes Schwefelarsen und läßt Schwefelnickel. Döbereiner. Tritt an schmelzendes Kalihydrat seine Säure ab. — Unlöslich in Wasser, löslich in Arsensäure und in stärkeren Mineralsäuren. Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak; aus dieser Auflösung fällt Kali arsenfreies Nickeloxydul-Kali, nur wenn Eisenoxyd zugegen ist, hält der Niederschlag zugleich Arsensäure. Berzelius. — $Ni^3.O^3.(AsO)^2,8H^2O$. — Natürlich als *Annabergit.* — Monoklinisch. Haarförmig krystallisch, auch derb und als Anflug. Schön apfelgrün. Hält kleine Mengen CoO, Fe^2O^3 und SO^3. S. die Analysen von

Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 13, 52), Stromeyer (*Schw.* 25, 220), Kersten (*Pogg.* 60, 251). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 560.

D. *Schwefelarsennickel.* — Natürlich als *Gersdorffit.* — Metallglänzend, silberweiß bis stahlgrau oder graulich-schwarz. Tesseral und zwar parallelflächig, hemiedrisch, entsprechend dem Kobaltit (Kobaltglanz). Beobachtet sind O, ∞O∞, $\frac{\infty O2}{2}$. Spaltbar parallel den Hexaederflächen. Auch blättrig und körnig. Spec. Gew. 5,6 bis 6,9. Härte 5,5.

			Berzelius. Loos.	Bergemann. Ems (kryst.).
Ni	59	35,34	29,94	34,18
As	75	45,18	45,37	45,02
S	32	19,28	19,34	19,04
		Fe	4,11	1,02
		Cu u. Co	0,92	Co 0,27
		SiO^2	0,90	Sb 0,61
NiAsS	166	100,00	100,58	100,14

Berzelius (*Stockholm. Akad. Handl.* 1820). Bergemann (*J. pr. Chem.* 75, 244). Diese und andere Analysen auch bei Dana (*Syst.*, 5. Ed., 73 u. 798). Auf 1 At. As kommt gewöhnlich 1 At. Ni, meist aber etwas weniger als 1 At. S.

E. *Dreifach-Schwefelarsennickel.* $Ni^2.S^4.As^2S$. — Schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation leicht Operment verliert, während gelbes zusammengesintertes Schwefelnickel bleibt. Berzelius.

F. *Fünffach-Schwefelarsennickel.* $Ni^3.S^6.(AsS)^2$ und $Ni^2.S^4.As^2S^3$. — Sowohl das ²/₃-gesättigte als das gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium erzeugt mit verdünnten Nickelsalzen eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, welche allmählich dunkler wird und einen Niederschlag giebt; dieser entsteht bei concentrirter Flüssigkeit sogleich. Er ist dunkelbraun, nach dem Sammeln und Trocknen schwarz, nicht durch Salzsäure zersetzbar und löst sich in dem überschüssigen wässrigen Natriumsalze. — Fällt man in Salzsäure gelöstes arsens. Nickeloxydul durch überschüssiges Schwefelammonium, so hält der Niederschlag neben Schwefelnickel auch Fünffach-Schwefelarsennickel. Berzelius.

G. *Arsensiliciumnickel.* $Ni^2Si^9As^4$. — Schwammiges Nickel schmilzt mit Arsen und Silicium zu einer der Nickelspeise ähnlichen, jedoch mehr grauen Verbindung zusammen, welche 17,67 Proc. Ni, 36,05 Si und 46,28 As hält (Rechn. 17,61; 37,61; 44,78). C. A. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 208; *J. B.* 1864, 208).

Nickel und Antimon.

A. *Antimonnickel.* — a. Ni^3Sb^2. — Nickel, aus oxals. Salz reducirt, schmilzt zu 3 At. mit 2 At. Antimon zu einer ziemlich dunkelvioletten Legirung zusammen, welche selbst in starker Hitze kein Antimon verliert, an der Luft erhitzt und gegen Säuren sich wie b verhält. Christofle (*Comb. de l'antimoine*, Göttingen 1863, 19). — b. NiSb. — Natürlich als *Breithauptit.* — 1 Th. Nickelpulver mit 2 Antimonpulver erhitzt, liefert unter Entwicklung eines rothen Feuers ein schwarzgraues metallisches Pulver. Gehlen. — Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Nickel mit 1 At. Antimon erhält man unter Feuerentwicklung eine der natürlichen Verbindung in Härte, Glanz und Farbe, so wie im Verhalten gegen Feuer und Säuren ganz ähnliche, ebenfalls unmagnetische Masse. Stromeyer (*Schw.* 69, 252). Salzsäure greift die Verbindung nicht an, Salpetersäure leicht. Verliert an der Luft erhitzt sein Antimon. Christofle. — Der *Breithauptit* krystallisirt hexagonal, wie Niccolit. Es sind beobachtet 0P, ½P, ³/₂P, ∞P. — 0P : P = 135°15'; 0P : ½P = 153°38';

0P : $^3/_2$P = 123°55'. Meistens in dünnen hexagonalen Tafeln. Metallglänzend, hellkupferroth bis violett. Spröde. Spec. Gew. 7,541, Breithaupt. Härte 5,5. — Als Hüttenproduct beobachtete Hausmann (*Gött. Nachr.* 1852, Nr. 12, 177; *J. B.* 1852, 12) hexagonale Nadeln dieser Verbindung.

				Stromeyer. Andreasberg.
Ni	59	32,6		30,93
Sb	122	67,4		68,18
			Fe	0,89
NiSb	181	100,0		100,00

Nach Abzug von 6 bis 12 Proc. Bleiglanz.

B. *Antimonsaures Nickeloxydul.* — Grünweiß, nicht in Wasser löslich. Berzelius. — a. $NiO,Sb^2O^5,6H^2O$. — Aus siedendheißer Lösung von antimons. Natron fällt schwefels. Nickeloxydul einen hellgrünen, flockigen Niederschlag, welcher bei 100° 8,76 Proc., beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung alles Wasser verliert. Heffter (*Pogg.* 86, 446; *J. B.* 1852, 382). — b. $NiO,Sb^2O^5,12H^2O$. — Nach dem vorigen Salz scheiden sich allmählich schön dunkelgrüne, ziemlich harte, stecknadelkopfgroße Krystalle ab. Beim Kochen von a mit sehr viel Wasser erhält man dieses Salz in Krusten. Verliert bei 100° 22,96, bei 200° 27,91, bei 300° 31,49, beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung 34,9 Proc. Wasser. Heffter.

a. Lufttrocken.			Heffter.
NiO	75	14,79	14,26
Sb^2O^5	324	63,91	65,01
6 H^2O	108	21,30	19,38
		Na^2O	1,00
$Ni.O^2.(SbO^2)^2,6H^2O$	507	100,00	99,65

b. Lufttrocken.			Heffter.
NiO	75	12,20	12,28
Sb^2O^5	324	52,68	52,49
12 H^2O	216	35,12	34,90
		Na^2O	0,19
$Ni.O^2.(SbO^2)^2,12H^2O$	615	100,00	99,76

C. *Antimonschwefelnickel.* — Natürlich als *Ullmannit.* — Tesseral. Es sind beobachtet: ∞O∞, O, ∞O. Meistens aber nur in körnigen Massen. Spaltbar vollkommen nach den Würfelflächen. Auch derb. Metallglänzend, stahlgrau bis silberweiß. Spröde. Spec. Gew. 6,2 bis 6,5. Härte 5 bis 5,5.

			H. Rose. Siegen.
Ni	59	27,70	27,36
Sb	122	57,28	55,76
S	32	15,02	15,98
NiSbS	213	100,00	99,10

H. Rose (*Pogg.* 15, 588). Diese und andere Analysen auch bei Dana (*Syst.*, 5. Edit., 74).

D. *Fünffach-Schwefelantimonnickel.* $Ni^3.S^6.(SbS)^2$. — Fällt aus einem wässrigen Nickelsalz durch Schlippe'sches Salz bei jedem Verhältniß nieder. — Schwarz, oxydirt sich an der Luft, wird durch heiße Salzsäure zersetzt. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 226).

In mehreren Varietäten von Ullmannit, besonders im *Corynit* von Zepharovich (*Wien. Akad. Ber.* 51, 117) ist ein größerer Theil des Antimons durch Arsen ersetzt. Vergl. die bei Dana (*Syst.*, 5. Ed., 74) angeführten Analysen.

Ueber Legirungen für unoxydirbare Faßhähne aus Zinn, Antimon und Nickel s. Vigoureux (*Armengaud's Génie industr.*, Oct. 1865, 230; *J. B.* 1865, 770).

Nickel und Tellur.

A. *Tellurigsaures Nickeloxydul.* — Durch Doppelzersetzung. Sehr blaßgrünweiße Flocken.

B. *Tellursaures Nickeloxydul.* — Eben so. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefeltellurnickel.* — Schwarzer Niederschlag. Berzelius.

Nickel und Wismuth.

A. *Wismuthnickel.* — Sprödes blättriges Gemisch. Cronstedt.

B. *Schwefelwismuthnickel.* — a. Natürlich als *Grünauit.* — Reguläre Oktaeder und Würfeloktaeder. Metallglänzend, stahlgrau bis silberweiß. Spec. Gew. 5,13; Härte 4,5. Hält außer Schwefel, Wismuth und Nickel nicht geringe Mengen von Kobalt, Kupfer, Blei und Eisen. Die Analysen von v. Kobell (*J. pr. Chem.* 6, 332), Schnabel (*Rammelsberg's Handwörterb.* 4. Suppl., 164), auch bei Dana (*Syst.*, 5. Ed., 48), geben das Verhältniß zwischen Schwefel und Metallen etwa = 4¹/₃ At. zu 3 At., führen aber zu keiner einfachen Formel. — b. $Ni^5Bi^{24}S^2$. — Zufällig beim Reinigen von Wismuth durch Zusammenschmelzen mit ¹/₈ kohlens. Natron und ¹/₆₄ Schwefel erhalten. — Unbestimmbare, stark glänzende, röthliche, zerreibliche Krystalle von 9,15 spec. Gew. Sie hielten 87,27 Proc. Bi, 10,16 Ni, 2,28 S. Werther (*J. pr. Chem.* 55, 227; *J. B.* 1852, 389).

Die Nickelspeisen halten bisweilen bis 21,5 Proc. Wismuth.

Nickel und Zink.

A. *Nickelzink.* — 1 Th. Nickelpulver vereinigt sich mit 2 Th. Zinkblättchen unter Freiwerden rothen Lichts zu schwärzlichviolettem Pulver und zu spröden Metallkügelchen. Gehlen. Die Verbindung erfolgt unter feuriger Explosion. v. Gersdorff (*Pogg.* 8, 103).

Phosphors. Zinkoxyd bildet mit phosphors. Nickeloxydul eine krystallische Verbindung. Skey (*Chem. News* 22, 61).

B. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd.* — Zink löst sich in wässrigem schwefels. Nickeloxydul mit überschüssiger Säure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Aus der Auflösung schießen blaßgrüne Krystalle an, welche den rhombischen des schwefels. Nickeloxyduls gleichen, scharf, zusammenziehend und metallisch schmecken, leicht zu einem weißen Pulver verwittern und sich in 3 bis 4 Th. kaltem Wasser auflösen. Tupputi. — Aus gleichen Atomen der beiden Salze erhält man bei sehr langsamer Krystallisation aus gesättigter Lösung schön smaragdgrüne durchsichtige monoklinische Prismen, welche bei langsamem Erwärmen verwittern, bei schnellem in ihrem Krystallwasser schmelzen; zuletzt verlieren sie dieses und werden gelb mit einem Stich ins Grünliche. J. Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 253).

			Pierre.
NiO	75	13,64	13,55
ZnO	81	14,73	15,04
2 SO^3	160	29,09	28,93
13 H^2O	234	42,55	42,38
$Ni.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,13H^2O$	550	100,00	99,90

C. *Gemischte Doppelsalze von schwefelsaurem Zinkoxyd und Nickeloxydul mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kali.* — Schön smaragdgrüne monoklinische Säulen und Tafeln. Sie verlieren bei 180° alles Wasser. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2)$,

$Ni.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,06 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,43 NiO, 10,17 ZnO, 40,23 SO^3, 27,11 H^2O (Rechn. 13,06; 9,42; 10,17; 40,20; 27,14). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Ni.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 21,40 Proc. K^2O, 8,52 NiO, 9,20 ZnO, 36,37 SO^3, 24,51 H^2O (Rechn. 21,36; 8,53; 9,20; 36,36; 24,55). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 310).

Der *Köttigit* hält bis 2 Proc. Nickeloxydul.

Nickel und Kadmium.

Chlorkadmiumnickel. — a. $2NiCl^2,CdCl^2,12H^2O$. — Aus der Lösung von 2 At. Nickelchlorür und 1 At. Chlorkadmium krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten zuerst eine kleine Menge von b, dann erscheinen große, kurze, dunkelgrüne, rhombische Säulen von besonderer Schönheit. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 20, 40; *J. B.* 1856, 393). — b. $NiCl^2,2CdCl^2,12H^2O$. — Bei freiwilligem Verdunsten eines Gemisches von 3 At. Nickelchlorür mit 2 At. Chlorkadmium. — Große dunkelgrüne Säulen, mit dem Kobaltsalz (III, 525) isomorph. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 17, 348; *J. B.* 1855, 394). Rhombisch, nach der Hauptaxe prismatisch ausgedehnt. In der Zone derselben liegen: ∞P$\breve{\infty}$, ∞P, ∞P$\bar{\infty}$. Oben bildet P eine vierflächige Zuspitzung; die makrodiagonalen Polkanten von P sind bisweilen abgestumpft durch P$\bar{\infty}$. Stark hygroskopisch und daher schwer meßbar. — ∞P : ∞P = 84°46'; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = *132°23'; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 137°37'; ∞P : P = *114°30'; P = 49°0' (Mittelkante), 161°52' und 147°0' (Polkanten); P$\bar{\infty}$ = 160°25'. Die Pyramidenflächen wie zerfressen. Schlecht spaltbar nach ∞P$\bar{\infty}$. Grailich (*Krystallogr.-opt. Untersuch.*, Wien u. Olmütz 1858, 95; *J. B.* 1858, 183). Daselbst auch Beobachtungen über das optische Verhalten. — Leicht löslich. Läßt sich schwierig umkrystallisiren, da zur Bildung ein Ueberschuß von Nickelchlorür erfordert wird. Verwittert vollständig neben Chlorcalcium und wird weiß. Verliert bei 100° 26,63 Proc. Wasser (10 At. = 25,28), die letzten beiden Wasseratome bei 160 bis 165°. Schmilzt schnell erhitzt in seinem Krystallwasser und bildet dann eine schmutziggelbe erdige Masse, allmählich in Wasser löslich. Bei starker Hitze entweicht Chlor. v. Hauer.

	a.		v. Hauer.	b. Neben Aetzkalk.			v. Hauer.
2 Ni	118	17,91	17,72	Ni	59	8,29	8,64
Cd	112	17,00	16,98	2 Cd	224	31,47	31,27
6 Cl	213	32,32	31,78	6 Cl	213	29,90	29,91
12 H^2O	216	32,77	33,52	12 H^2O	216	30,34	30,18
$2NiCl^2,CdCl^2,12H^2O$	659	100,00	100,00	$NiCl^2,2CdCl^2,12H^2O$	712	100,00	100,00

Nickel und Zinn.

A. *Zinnnickel.* — Weißes hartes und sprödes Gemisch.

B. *Zinnchlorid-Nickelchlorür.* — Wie die entsprechende Kobaltverbindung (III, 526) und mit dieser isomorph. Sehr schöne, wohlausgebildete grüne Rhomboeder. R : R = 128°17'; bisweilen tritt ∞P2 auf, sehr selten 0P. Stark zerfließlich. Spec. Gew. 2,298. S. M. Jörgensen (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* 1865 [5], 6).

			Jörgensen. Mittel.
Ni	59	11,85	11,80
Sn	118	23,69	23,41
6 Cl	213	42,77	
6 H^2O	108	21,69	22,15
$NiCl^2,SnCl^4,6H^2O$	498	100,00	

C. *Zinnfluorid-Nickelfluorür.* — Hexagonale Prismen, durch ein Rhomboeder von 127°30′ zugespitzt. Die drei Prismenflächen sind vorwiegend ausgebildet. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 262; *J. B.* 1859, 112).

			MARIGNAC.
Ni	59	14,79	14,10
Sn	118	29,57	30,07
6 F	114	28,57	
6 H^2O	108	27,07	
$NiF^2,SnF^4,6H^2O$	399	100,00	

Nickel und Thallium.

A. *Unterschwefelsaures Nickeloxydul-Thalliumoxydul?* — Bei freiwilligem Verdunsten der sehr concentrirten Lösung beider Salze bilden sich lange seidenglänzende, dicht verfilzte Nadeln, welche jedoch nach dem unbedeutendem Nickelgehalt keine bestimmte Verbindung zu sein scheinen. WERTHER (*J. pr. Chem.* 92, 353).

B. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Thalliumoxydul.* — Bildet sich ziemlich leicht. Grüne undurchsichtige Krystalle mit meistens lebhaft spiegelnden Flächen. Monoklinisch. Prisma ∞P und Klinopinakoid ∞P∞ bilden eine Zone, in welcher die Flächen des ersteren vorherrschen; Basis, Klinodoma P∞ und Klinopinakoid bilden eine zweite Zone; zwischen Basis und Prisma tritt die Pyramide ±P mit allen acht Flächen als schmale Abstumpfung auf, doch fehlt auch häufig —P; das Hemiorthodoma 2P∞ ist sehr schwach entwickelt. — ∞P : 0P (hinten) = *76°30′; P∞ : P∞ (oben) = *128°55′; ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *109°6′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 130°18′; —P : —P (ebenso) = 141°8′; P∞ : ∞P∞ = 115°33′; 0P : 2P∞ = 115°33′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 19′ ab. Luftbeständig. Verliert bei 120° sein Wasser [bei 100° nichts, selbst bei 150° kaum alles, WILLM (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 56)], läßt sich dann ohne Zersetzung bis über 300° erhitzen, schmilzt unter der Rothgluth und zersetzt sich erst in lebhafter Rothgluth. Das entwässerte Salz ist erkaltet gelblich, geschmolzen in der Hitze orangeroth. — Läßt sich aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiren. WERTHER (*J. pr. Chem.* 92, 132).

			WERTHER.	WILLM.
NiO	75	7,78	10,04	
Tl^2O	424	55,28		54,40
2 SO^3	160	20,86		21,06
6 H^2O	108	14,08	13,45	13,70
$Ni.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,6H^2O$	767	100,00		

Nickel und Blei.

A. *Nickelblei.* — Beide Metalle lassen sich nur schwierig zu einer grauen, wenig glänzenden, blättrigen und brüchigen Legirung vereinigen. CRONSTEDT. TUPPUTI.

B. *Nickeloxydul-Bleioxyd.* — Wie Nickeloxydul-Magnesia.

Nickel und Eisen.

A. *Nickeleisen.* — Die Vereinigung erfolgt leicht. — a. 3 Th. Nickel auf 2 Th. Eisen: Graues, mäßig hartes, völlig dehnbares Gemisch, dessen magnetische Kraft sich zu der des Eisens verhält wie 35 zu 55. LAMPADIUS. — b. 1 Th. Nickel auf 10 Th. Eisen: Grauweiß ins Gelbliche, minder dehnbar und minder leicht rostend als reines Eisen, von 7,849 spec. Gew. — c. 1 Th. Nickel auf 33 Th. Eisen: Etwas

weißer, minder leicht rostend als Eisen, aber so dehnbar wie dieses, von 7,804 spec. Gew. Faraday u. Stodart (*Gilb.* 66, 289).

Auch das *Meteoreisen* ist der Hauptmenge nach eine Legirung von Eisen und Nickel in sehr wechselnden Verhältnissen. Der Nickel- (und Kobalt-) Gehalt schwankt nach Rammelsberg (*Berl. Akad. Abh.* 1870, 82) zwischen 4 und 20 Proc., d. h. auf 1 At. Nickel kommen 25 bis 7 At. Eisen in der isomorphen Mischung beider. Ein häufig sich wiederholender Gehalt von etwa 10 Proc. Nickel entspricht dem Verhältniß $NiFe^9$ bis $NiFe^{10}$. Ausnahmsweise steigt bei Meteoreisen aus Chondriten der Nickelgehalt auf 27, 37, ja bis 59,7 Proc., nahezu Fe^2Ni^3 entsprechend. Sehr vieles Meteoreisen zeigt beim Aetzen mit Säuren die Widmanstädt'schen Figuren. Vieles verhält sich insofern passiv, als es Kupfervitriollösung nicht reducirt. Wöhler (*Pogg.* 85, 448). Beim Lösen in verdünnten Säuren entwickelt es bisweilen übelriechendes Wasserstoffgas, auf gebundenen Kohlenstoff deutend; dabei bleibt gewöhnlich ein schwerlöslicher Rückstand von Phosphornickeleisen. Außer Nickeleisen und Phosphornickeleisen sind in Meteoriten überhaupt nachgewiesen: Schwefelcalcium, Eisensulfür, Magnetkies, Magneteisen (?), Chromeisenerz, Kieselsäure (Tridymit?), ferner kiesels. Magnesia (Enstatit), kiesels. Magnesia-Eisenoxydul (Broncit und Olivin), kiesels. Magnesiakalk und Magnesiakalk-Eisenoxydul (Augit), kiesels. Kalk-Thonerde (Anorthit), kleine Mengen von Graphit und gebundenem Kohlenstoff, Wasserstoff, Graham (*Pogg.* 131, 151), organische Substanz, Wöhler (*Inst.* 1865. 14; *J. B.* 1864, 899), Cloëz (*Compt. rend.* 59, 37; *J. B.* 1864, 898), Berthelot (*Compt. rend.* 67, 849), Kupfer, Zinn, Silicium und Magnesium. Die Sulfide und Oxyde sind immer sehr untergeordnet. Die Meteoriten sind daher 1. Meteoreisen, 2. Meteoreisen mit Silicaten, 3. Silicate, oft ein wenig Meteoreisen haltend. — Vergleichende Zusammenstellungen von Analysen s. besonders bei Rammelsberg (*Berl. Akad. Abh.* 1870, 141 ff.). Synthetische Versuche über Bildung von Meteoriten: Daubrée (*Compt. rend.* 62, 200, 369, 666; *J. B.* 1866, 1002. — *Ann. min.* [6] 13, 1; *J. B.* 1868, 1041). Literatur und Analysen III, 528 ff.

B und C. *Nickeleisenoxydul* und *Eisenoxyd-Nickeloxydul.* — Wie Nickeloxydul-Magnesia.

D. *Kohlenstoffnickeleisen.* — Schmiedeeisen hält oft Spuren von Nickel. Rubach (*Ann. Pharm.* 74, 360; *J. B.* 1850, 637). Weiske (*J. pr. Chem.* 98, 479; *J. B.* 1866, 240). O. L. Erdmann (*J. pr. Chem.* 97, 120; *J. B.* 1866, 239). — 1 Th. Nickel liefert mit 8 bis 10 Th. Stahl eine damascirte Legirung, bei 10 Th. Stahl von 7,684 spec. Gew., welche viel leichter rostet als reiner Stahl. Faraday u. Stodart.

E. *Phosphornickeleisen.* — Bleibt als *Schreibersit* beim Auflösen von Meteoreisen in verdünnter Salzsäure. Stahlgraue biegsame Blätter und Körner. Magnetisch. Härte 6,5; spec. Gew. 7,01 bis 7,22. Außer Nickel (Kobalt), Eisen und Phosphor hält der Schreibersit zuweilen Magnesium und Spuren von Kupfer. Die Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Auf 1 At. Phosphor kommen von 0,95 bis 16 At. Metall. Der Gehalt an Nickel (und Kobalt) variirt von 4,24 bis 36,66 Proc. Vergl. die von Rammelsberg (*Berl. Akad. Abh.* 1870, 147) zusammengestellten Analysen; auch J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 19, 157).

F. *Schwefeleisennickel.* — Natürlich als *Pentlandit.* — Das Pentlandit krystallisirt regulär, oktaedrisch spaltbar, auch kommt er derb und körnig vor. Hell bronzegelb, von 4,6 spec. Gew., Härte 3,5 bis 4. Der von Norwegen hält nach Abzug einer geringen Menge Chalkopyrit 2FeS,NiS, Scheerer (*Pogg.* 58, 315); der von Argyleshire 8FeS,NiS. Rivot (*Dufrénoy, Traité de min.* 1856, 2, 549).

G. *Schwefelsaures Nickel-Eisenoxydul.* — Grüne rautenförmige Krystalle, an der Luft zu gelbem Pulver zerfallend. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 31).

H. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kali.* — Schön smaragdgrün. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Ni.O^2.SO^2, Fe.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,21 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,53 NiO, 9,15 FeO, 40,69 SO^3, 27,42 H^2O (Rechn. 13,21; 9,53; 9,15; 40,66; 27,45). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Ni.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2, 12H^2O$. Gef. 21,62 Proc. K^2O, 8,61 NiO, 8,26 FeO, 36,74 SO^3, 24,77 H^2O (Rechn. 21,58; 8,61; 8,27; 36,74; 24,80). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

I. *Kieselsaures Eisen-Nickeloxydul-Magnesia.* $3[Fe,Ni,Mg]O,2SiO^2,2H^2O$. — Natürlich als *Refdanskit* in undeutlich geschichteten Stücken, leicht zu erdigem Pulver zerfallend. Spec. Gew. 2,77. Hält außer 13 Proc. Sand 32,1 SiO^2, 3,25 Al^2O^3, 12,15 FeO, 18,33 NiO, 11,5 MgO, 9,5 H^2O. HERMANN (*J. pr. Chem.* 102, 405; *J. B.* 1867, 997).

Der *Chrysolit* hält bis 0,41 Proc. NiO.

Nickel und Kobalt.

A. *Nickelkobalt.* — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen.

B. *Schwefelnickelkobalt.* $[Ni,Co]^3S^4$. — Natürlich als *Linnäit* (Kobaltnickelkies). Tesseral. Beobachtet sind O und ∞O∞. Zwillinge haben O gemein. Spaltbar nach den Würfelflächen, unvollkommen. Auch derb, körnig bis dicht. Blaß stahlgrau, kupferroth anlaufend, metallglänzend. Spec. Gew. 4,8 bis 5, Härte 5,5. Hält Nickel und Kobalt in sehr wechselnden Verhältnissen, außerdem 2 bis 4,7 Proc. Eisen, gewöhnlich nur kleine, bisweilen größere Mengen von Kupfer. Vergl. die Analysen von HISINGER (*Hisinger och Berzelius' Afhandl.* 3, 319); WERNEKINK (*Schw.* 39, 306; *Leonhard's Zeitschr. Min.* 1826); SCHNABEL (*Rammelsberg's Handwörterb.* 4. Suppl., 117); EBBINGHAUS (*das.*); RAMMELSBERG (*J. pr. Chem.* 86, 340); GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 419); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 69.

C. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kali.* — Schmutzig grünlichgraue Säulen und Tafeln. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Ni.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 13,16 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,5 NiO, 9,48 CoO, 40,54 SO^3, 27,32 H^2O (Rechn. 13,16; 9,49; 9,49; 40,51; 27,35). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Ni.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. Gef. 21,55 Proc. K^2O, 8,58 NiO, 8,57 CoO, 36,79 SO^3, 24,8 H^2O (Rechn. 21,51; 8,58; 8,58; 36,61; 24,72). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

D. *Arsensaures Nickel-Kobaltoxydul.* $2[Ni.Co]O,As^2O^5,8H^2O$. — Der *Forbesit* ist faserig krystallisch, seiden- oder harzglänzend, von 3,086 spec. Gew., von 2,5 Härte. Hält auf 1 At. Co 2 At. Ni. D. FORBES (*Phil. Mag.* [4] 25, 103). KENNGOTT (*Min. Uebers.* 1862 bis 1865, 46).

E. *Arsensaures Nickel-Kobaltoxydul-Magnesia.* $[Ni,Co,Mg]^3.O^6.(AsO)^2,8H^2O$. — Der *Cabrerit* krystallisirt monoklinisch, etwa vom Habitus des Erythrits; auch faserig, nierenförmig und körnig. Apfelgrün, seiden- bis perlglänzend, von 2,96 spec. Gew., Härte 2. Hält auf 5 At. Ni 1 At. Co und $4^1/_2$ Mg. FERBER (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 22, 306).

Fernere Verbindungen des Nickels.

Mit den meisten folgenden Metallen.

EIN UND VIERZIGSTES KAPITEL.

KUPFER.

PROUST. *Ann. Chim.* 32, 26; *Crell. Ann.* 1800, 1, 39. — *J. Phys.* 51, 173; *Scher. J.* 8, 290. — *J. Phys.* 53, 89; *Scher. J.* 9, 388; *Gilb.* 25, 164. — *J. Phys.* 59, 393; *A. Gehl.* 6, 552. — *J. Phys.* 79, 126.
KARSTEN. *System der Metallurgie* 5, 231; *Schw.* 66, 255.
KANE. *Ammoniakhaltende Kupferverbindungen. Ann. Chim. Phys.* 72, 265.
C. BISCHOFF. *Das Kupfer und seine Legirungen*, Berlin 1865.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt; nach der Insel Cypern benannt. PROUST untersuchte viele seiner Verbindungen.

Vorkommen. Häufig gediegen, in großen Massen besonders am Lake superior in Nordamerika, FORREST SHEPHERD (*Sill. Am. J.* [2] 3, 2; 6, 115; *J. B.* 1847 u. 1848, 1154); CORDIER (*Compt. rend.* 28, 161; *J. B.* 1849, 717); HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 43, 166; *J. B.* 1856, 829); WHITNEY (*Sill. Am. J.* [2] 28, 11; *J. B.* 1859, 769); FIELD u. ABEL (*Chem. News* 7, 164; *J. B.* 1863, 792); TOWNSEND (*Sill. Am. J.* [2] 37, 431; *J. B.* 1864, 826); CREDNER (*Jahrb. Min.* 1869, 1; *J. B.* 1869, 1188); JACKSON (*Compt. rend.* 69, 1082; *J. B.* 1869, 1189); dann auch in Virginien, JACKSON (*Sill. Am. J.* [2] 6, 188; *J. B.* 1847 u. 1848, 1154); am Eagle River, JACKSON (*Sill. Am. J.* [2] 7, 286; *J. B.* 1849, 718); in Chile, FIELD u. ABEL (*Chem. News* 7, 164; *J. B.* 1863, 792); in Bolivia, v. BIBRA (*J. pr. Chem.* 96, 193; *J. B.* 1865, 866); in Australien, HAIDINGER (*Wien. Akad. Ber.* 48, 2, 6; *J. B.* 1863, 792); in Sibirien, FIELD u. ABEL (*Chem. News* 7, 164; *J. B.* 1863, 792); HELMERSEN (*N. Petersb. Akad. Bull.* 1, 321; *J. B.* 1860, 743); im Ural, Derselbe (*a. a. O.*); in Ungarn, OSZWALDT (*Haidinger's Ber.* 6, 149; *J. B.* 1850, 700; HAIDINGER (*Jahrb. der k. k. österr. geol. Reichsanst.* 1850, 145; *J. B.* 1851, 754); im Erzgebirge, REUSS (*Jahrb. Min.* 1861, 881; *J. B.* 1860, 743); bei Rheinbreitenbach, RHODIUS (*Ann. Pharm.* 63, 212; *J. B.* 1847 u. 1848, 1154); in Nord-Wales, VIVIAN (*Quart. Journ. Geol. Soc.* 15, 109; *J. B.* 1859, 769); in der Schweiz, WISER (*Jahrb. Min.* 1863, 697; *J. B.* 1863, 792); in Spanien, BOWMAN (*Chem. News* 23, 19; *Chem. Centr.* 1871, 278). Ueber andere Fundorte s. *Dana's Syst.*, 5. Edit., 15. — Als Oxydul und Oxyd; als kohlens., phosphors., arsens., vanadins., schwefels., wolframs., chroms., kiesels. Kupferoxyd; als Manganhyperoxyd-Kupferoxyd; als Halb- und Einfachschwefelkupfer; als Schwefelarsenkupfer, Schwefelantimonkupfer, Schwefelwismuthkupfer, Schwefelantimonkupferblei, Schwefelzinnkupfer, Schwefeleisenkupfer, Schwefelkobaltkupfer, Schwefelsilberkupfer und in vielen gemischten Schwefelmetallen; als Selenkupfer, Selenkupferthallium, Selenkupferblei, Selenkupfersilber; als Arsenkupfer; als basisches Kupferchlorid. Zu 0,1 bis 0.2 Proc. in vielen Meteoreisen. In sehr kleiner Menge im Saidschützer Wasser, BERTHIER (*Pogg.* 48, 150), im Mineralwasser von Töplitz, FICINUS (*Berz. Jahresber.* 4, 132), vom Selkethal am Harz, BLEY (*N. Tr.* 18, 2), von Mondorff in Luxemburg, VAN KERCKHOFF (*J. pr. Chem.* (43 350); in den Ockerabsätzen der Quellen von Griesbach, Rippoldsau, Rothenfels und Steinach im Schwarzwalde, von Lamscheid am Hundsrück, aus dem Brohlthal, von Canstatt, von Ems, Schwalbach, Wiesbaden und Pyrmont, WALCHNER (*Amtl. Ber. über die 22. Versamml. deutscher Naturf. in Bremen*, 58), von Rippoldsau auch WILL (*Ann. Pharm.* 61, 192), von Kissingen, KELLER (*Anz. d. bayer. Akad.* 1847, No. 75), von Alexisbad am Harz, RAMMELSBERG (*Pogg.* 72, 571), vom Wildunger Sauerbrunnen, FISCHER (*Arch. Pharm.* [2] 52, 263), von Forges, CHEVALLIER (*J. chim. méd.* [3] 3, 3), von Bussancy in den Vogesen, CHEVALLIER u. SCHÄUFELE (*J. chim. méd.* [3] 4, 401), von Chateau-Thierry, Hernonville, Pargny, Candé, Bourbonne-les-Bains, CHEVALLIER u. GOBLEY (*J. Pharm.* [3] 13, 324), von Valmont, MARCHAND (*J. chim. méd.* [3] 6, 693), von Foix, FILHOL (*J. Pharm.*

[3] 13, 13). — Alles auf Mineralwasser und Ocker Bezügliche auch *J. B.* 1847 u. 1848, 1013 ff. Siehe ferner: Lersch (*Hydro-Chemie*, Berlin 1864, 432). — In der Fucusasche (und somit im Meerwasser), Malaguti, Durocher u. Sarzeaud (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 129; *J. B.* 1849, 612); in verschiedenen Pflanzen, Sarzeaud (*Ann. Chim. Phys.* 44, 334; *J. Pharm.* 18, 655); Peretti (*J. chim. méd.* 8, 92); Deschamps (*J. Pharm.* [3] 13, 88; *J. B.* 1847 u. 1848, 875); Odling u. Dupré (*Instit.* 1858, 23; *J. B.* 1858, 197); Commaille (*J. Pharm.* [3] 43, 184; *J. B.* 1863, 270); Ulex (*J. pr. Chem.* 95, 367; *J. B.* 1865, 671). S. dagegen H. Lossen (*J. pr. Chem.* 96, 460; *J. B.* 1865, 671). — Als wesentlicher Bestandtheil, und zwar zu 5,75 bis 5,89 Proc. im Turacin (VII, 2355), Church, außerdem gelegentlich [z. B. in Austern von einer Bank in der Nähe einer Kupfermine, Cuzent (*Compt. rend.* 56, 402; *J. pr. Chem.* 88, 446)] und spurweise in vielen Pflanzentheilen und thierischen Organismen. S. Sarzeaud (*a. a. O.*); Devergie (*Bull. d. thérap.* 15, 259. — *Ann. d'hyg. publ.* 1840, Juillet, 180); Danger u. Flandin (*Ann. d'hygiène publ.* 30, 449; *Chem. Centr.* 1843, 831); Barse (*Handwörterb. d. Chem.*, Suppl. 1850, 561); Legrip (*J. Chim. méd.* [3] 3, 251); Orfila (*Ebendas.* 370); Chevallier (*Ebendas.* 375); Deschamps (*J. pharm.* [3] 13, 88; 14, 410); Millon (*Compt. rend.* 26, 41; *Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 508); Melsens (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 358); Harless (*Müller's Arch.* 1847, No. 2, 148); Gorup-Besanez (*Repert.* 42, 145); die angeführten Angaben auch *J. B.* 1847 u. 1848, 871 u. 874; Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 220); Cottereau (*J. Chim. méd.* [3] 5, 179; *J. B.* 1849, 530); Genth (*Ann. Pharm.* 81, 68; *J. B.* 1851, 593); Burin de Buisson (*Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.*, Lyon 1852; *J. B.* 1852, 702); Wackenroder (Kritische Zusammenstellung der vorhandenen Beobachtungen: *Arch. Pharm.* [2] 75, 140, 257; 76, 1; *Chem. Centr.* 1853, 804); Schwarzenbach (*Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg* 7, 19; *J. B.* 1856, 708); Odling u. Dupré (*Instit.* 1858, 23; *J. B.* 1858, 197); Béchamp (*Compt. rend.* 49, 895); Ulex und Lossen s. oben; Chevreul (*Compt. rend.* 66, 567).

Darstellung. A. *Im Großen.* — 1. Aus *oxydischen Erzen* (Rothkupfererz, Malachit oder Lasur) durch Schmelzen mit Kohle und erforderlichen Falls mit einem Flußmittel im Schachtofen, wodurch Schwarzkupfer und eine leichtflüssige kupferfreie Schlacke erhalten wird. Das Schwarzkupfer wird wie das nach (2) erhaltene gereinigt.

2. Aus *kiesigen Erzen*, welche hauptsächlich (eisenreichen) Kupferkies halten. Die Erze werden durch Rösten von Wasser, Kohlensäure, einem Theil des Arsens, Antimons und Schwefels befreit, wobei sich das Schwefeleisen meist zu Oxyd, das Schwefelkupfer nicht oder nur sehr unvollständig oxydirt, und hierauf entweder in Schachtöfen (continentale Methode) oder in Flammöfen (englische Methode) verschmolzen. — a. Beim *Schachtofenproceß* schmelzt man das mit Kohle und schlackenbildenden Zusätzen geschichtete Röstgut, wodurch *Kupferstein* und Schlacke erhalten werden. Ersterer erhält neben kleineren Mengen von Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen sämmtliches Kupfer als Kupfersulfür, und zwar sowohl das im Röstgut vorhandene, wie auch beim Schmelzen durch Einwirken von Kupferoxyd auf Schwefeleisen, oder durch gleichzeitige Reduction von Kupfervitriol und Kupferoxyd gebildetes; die Schlacke enthält kiesels. Eisenoxydul und kiesels. Erden. Durch wiederholtes Rösten des Kupfersteins und nachheriges Schmelzen mit Zuschlag und Kohle erhält man außer Schlacke, vorzüglich aus kiesels. Eisenoxydul bestehend, und wenig Kupferstein (*Dünnstein*), zu unterst das *Schwarzkupfer*, welches 93 bis 95 Proc. Kupfer und je nach den Erzen fremde Metalle beigemengt enthält. Es ist entweder durch Einwirkung von Kupfersulfür auf Kupferoxyd, oder, falls das Rösten des Kupfersteins ein vollständigeres war, durch

Reduction von Kupferoxyd mit Kohle gebildet. Das Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse (auf dem kleinen oder großen Kupfergarheerde oder im Raffinirofen) *gargemacht*, wobei vorzugsweise die fremden Metalle nebst dem Schwefel oxydirt werden und theils verdampfen, theils mit Kupferoxydul gemischt als *Kupfergarschlacke* abfließen. Hält es Silber oder Gold, so werden diese Metalle vorher durch die *Saigerarbeit* oder durch *Ziervogel's Extractionsverfahren* entzogen. Es wird endlich entweder in Formen gegossen, oder häufiger dadurch in *Rosettenkupfer* verwandelt, daß man das geschmolzene und oberflächlich erstarrte Garkupfer mit Wasser besprengt, die dadurch gebildeten Scheiben abhebt und in Wasser abkühlt, wobei ein Theil des Kupfers als ungares zurückbleibt. Das Garkupfer kann bei zu kurzem Garmachen noch Schwefel und fremde Metalle, bei zu langer Einwirkung des Gebläses Kupferoxydul halten, wodurch es dunkelroth, krystallisch und in der Kälte spröde wird. Es wird dann nochmals mit Kohle verschmolzen und dadurch in *hammergares* Kupfer verwandelt.

b. Beim *Flammofenproceß* wechseln Röst- und Schmelzprocesse mit einander ab; als Reductionsmittel der gerösteten Erze dient hauptsächlich das in ihnen zurückgebliebene Schwefelmetall, welches sich mit Kupferoxydul oder -Oxyd in Metall und schweflige Säure umsetzt ($Cu^2S + 2Cu^2O = 6Cu + SO^2$). Das geröstete Erz hält Kupfersulfür, Schwefeleisen, Eisenoxyd, Kupferoxyd und Quarz neben kleinen Mengen fremder Schwefelmetalle und Oxyde; wird es im Flammofen, nöthigenfalls unter Zusatz von Schlacken oder Flußspath geschmolzen, so gehen Quarz, kiesels. Eisenoxydul und Erden in die Schlacke, während sich das Kupfer als Schwefelkupfereisen in dem erhaltenen *Bronzesteine* ansammelt. Man röstet den Bronzestein bis zur Oxydation des Eisens und theilweisen Oxydation des Schwefels, beschickt das Röstgut mit reichen, namentlich fast eisenfreien, kiesigen Kupfererzen und Quarz und erhält durch Schmelzen den hauptsächlich aus Kupfersulfür bestehenden *weißen Concentrationsstein*, sowie eine kiesels. Eisenoxydul und einige Proc. Kupfer haltende Schlacke. Indem man den Concentrationsstein unter Zuschlag bei anfangs gelinder, dann bis zum Schmelzen gesteigerter Hitze röstet, wobei fast aller Schwefel als schweflige Säure entweicht, wird durch Einwirkung von Kupferoxydul auf Kupfersulfür Metall gebildet, welches als Schwarzkupfer oder *Blasenkupfer* gewonnen wird; die Schlacke hält außer den fremden Bestandtheilen auch kiesels. Kupferoxydul. Das Blasenkupfer wird auf der aus Quarzsand hergestellten Sohle des Flammofens im Oxydationsfeuer niedergeschmolzen, von der Kupferoxydul und die fremden Oxyde haltenden Schlacke befreit, da es jetzt Kupferoxydul aufgenommen hat, mit Kohlenpulver bedeckt und durch 15 bis 30 Minuten fortgesetztes Umrühren mit grünen Birkenstangen *(Polen)* in Garkupfer verwandelt. Durch zu langes Polen wird er blaß gelbroth, faserig und brüchig.

3. Arme Kupfererze, deren Kupferverbindungen in Säure löslich oder durch Rösten darin löslich geworden sind, laugt man mit Eisenchlorid und Salzsäure aus, während zugleich Luft eingeblasen wird. Hierbei entstehen Kupferchlorid und Eisenchlorür, welches letztere durch Einwirkung von Luft und Salzsäure wieder in Eisenchlorid verwandelt, anfangs aufs Neue Kupfer aufnimmt, dann wenn die Salzsäure verbraucht ist, sich als Eisenoxydhydrat abscheidet. Die von den ausgelaugten Erzen getrennte Lösung

von Kupferchlorid scheidet in Berührung mit metallischem Eisen das Kupfer als *Cementkupfer* aus, zugleich für denselben Proceß brauchbares Eisenchlorür erzeugend. — Ebenfalls durch metallisches Eisen fällt man das Kupfer aus Kupfervitriol haltenden Grubenwässern. Das Cementkupfer wird gewaschen und geschmolzen.

Das käufliche Kupfer hält gewöhnlich Spuren von fremden Substanzen, so von Silber, Blei, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Magnesium, Calcium, Kalium, Aluminium, Arsen, Schwefel (welchen Karsten jedoch nie in hammergarem Kupfer fand), Selen, Sauerstoff, Schlacken. — Analysen von v. Kobell (*J. pr. Chem.* 1, 372), Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 44, 120), Genth (*J. pr. Chem.* 37, 193), Onnen (*Scheik. Onderz.* 4, 517; *J. B.* 1847 u. 1848, 1036), Wille (*J. pr. Chem.* 42, 189; *J. B.* 1847 u. 1848, 1038), Stromeyer (*Arch. Pharm.* [2] 79, 273; *J. B.* 1854, 778), Heusler (*Mitth. f. d. Gewerbever. d. Herz. Nassau* 1859, No. 14; *Chem. Centr.* 1860, 320), Dick (*Phil. Mag.* [4] 11, 409; *J. B.* 1856, 778), Abel u. Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 290; *J. B.* 1861, 863), Abel (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 164; 3, 249; *J. B.* 1864, 275; 1865, 758), Reischauer (*Dingl.* 173, 195; *J. B.* 1864, 277), Fleitmann (*Dingl.* 175, 33; *J. B.* 1865, 757), Violette (*Compt. rend.* 70, 729; *Chem. Centr.* 1870, 275).

B. *Im Kleinen.* — 1. Man glüht Kupferoxyd im Wasserstoffstrome. Das Oxyd bereiten Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 31, 385), durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Kupfervitriol, anfangs aus verdünnter Salpetersäure, dann aus Wasser, galvanoplastisches Fällen des Kupfers, Lösen desselben in Salpetersäure und Zersetzen des salpeters. Salzes im Platintiegel durch starkes Glühen über der Lampe. Ueber die Reductionstemperatur s. Kupferoxyd (III, 597). — 2. Man fällt das Metall aus reiner Kupfervitriollösung durch den galvanischen Strom mit Hülfe von Platinelektroden. Millon u. Commaille (*Compt. rend.* 56, 1249; *J. B.* 1863, 275) behandeln das Kupfer bei Siedhitze mit einem Gemisch von gleichen Maßen Schwefelsäure und Wasser, ziehen den Rückstand (der alles Arsen hält) mit heißem Wasser aus und verdampfen die saure Flüssigkeit zur Trockne. Aus der etwas angesäuerten Lösung des umkrystallisirten Salzes fällen sie das Kupfer galvanisch mit Hülfe von Platinpolen, wobei Eisen, Zink und andere Metalle in Lösung bleiben, so lange diese stark überschüssiges Kupfersalz hält.

Eigenschaften. Das gediegene Kupfer sowohl wie das nach dem Schmelzen erstarrte oder langsam aus seinen Lösungen reducirte krystallisirt in Formen des tesseralen Systems. Beobachtete Formen $\infty O \infty$, O, ∞O, $\infty O2$, $\infty O^{5}/_{2}$, 3O3. Häufig Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene = O; Zwillingsaxe senkrecht dazu; die Krystalle in der Richtung der Zwillingsaxe oft verkürzt. Dadurch entstehen z. B. scheinbar hexagonale Pyramiden, da die trigonale Ecke von $\infty O2$ hexagonal ist. Häufig in gestrickten Formen, deren Aeste sich unter 60° schneiden Rose (*Reise nach dem Ural*, Berlin 1831). Auch derb. Ohne deutliche Spaltbarkeit. In Pseudomorphosen nach Aragonit (Corocoro in Bolivien). Krystallisirtes Kupfer beobachteten als Hüttenproduct: Hausmann (*Abh. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26), Cotta (*Jahrb. Min.* 1850, 432; *J. B.* 1850, 778), Sandberger (*Jahrb. d. nassauischen Ver. f. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 751), Kerl (*Handb. d. metall. Hüttenk.* 1, 220. — *Dessen Oberharzer Hüttenprocesse*, 117). S. auch Gurlt (*Pyrogene künstl. Min.*, Freiberg 1857, 11). — Aus einer verdünnten Kupferlösung, die längere Zeit mit Holz in Berührung ist, setzt sich das Kupfer bisweilen in Würfeln, Oktaedern und langen vierseitigen Säulen (verlängerten Würfeln) ab, mit 4 auf die Kanten gesetzten (Oktaeder-) Flächen zugespitzt. Wagner (*Schw.* 47, 325). In anderen Fällen schlägt Holz das Kupfer in dichten ductilen Platten mit warziger Oberfläche nieder. Clement (*Ann. Chim. Phys.* 27, 440; *Schw.* 44, 86); Bischof (*Pogg.* 3, 195). — Läßt man Phosphorstücke mit blanken Kupferdräthen unter Kupfervitriollösung in Berührung, so entstehen nach Monaten neben Phosphorkupfer isolirte Kupferoktaeder. Wöhler (*Ann. Pharm.* 79, 126; *J. B.* 1851, 364). Eine Phosphorstange, die sich in dicht eingedrücktem Kupferoxyd eingebettet in einer mit Wasser gefüllten luftdicht verschlossenen Röhre befand, wurde nach mehreren

Wochen mit einer Kapsel von krystallischem Kupfer umgeben gefunden. W. Wicke (*Ann. Pharm.* 82, 145; *J. B.* 1852, 333). Eine nicht zu concentrirte Kupfervitriollösung, mit schwefliger Säure gesättigt und gekocht, bis die anfangs grüne Lösung blau geworden und alle schweflige Säure verjagt ist, scheidet blaßrothes, krystallisches Kupfer ab, aus mikroskopischen Oktaedern und sechsseitigen Tafeln bestehend. Wöhler (*Ann. Pharm.* 79, 127; *J. B.* 1851, 364), Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 28). Schwefligs. Kupferoxyduloxyd scheidet beim Erhitzen mit Wasser auf 200° im verschlossenen Rohr krystallische Blättchen von Kupfer ab. Geitner (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142). Beim Erhitzen von Eisen- und Kupfervitriollösungen mit Alkalihydrat (oder mit Wollastonit) auf etwa 210°, oder von feinzertheiltem Kupfer mit Kupfervitriollösung auf etwa 200° scheiden sich u. a. beim Erkalten glänzende krystallische Blätter von metallischem Kupfer aus, unter dem Mikroskop aus zusammengehäuften, einzelnen, länglich-spießigen Krystallen bestehend. Wibel (*Reduction von Kupferoxydsalzen*, Hamburg 1864, 13). Kupferflitter, die unter dem Mikroskop sich als Oktaeder und Würfeloktaeder erkennen lassen, sind in dem dunkelbraunen Glase eingesprengt, welches sich durch Erhitzen von kohlens. Kupferoxyd und Spatheisenstein mit verschiedenen Flüssen bilden. Wibel. Vergl. auch Wöhler (*Ann. Pharm.* 45, 134), Fremy u. Clémandot (*J. Pharm.* [3] 9, 174), Pettenkofer (*Abh. d. naturw.-techn. Comm. d. Bayr. Akad.* 1, 121; *J. B.* 1856, 799), welche die im *Aventuringlas* ausgeschiedenen Krystallblätter (mikroskopische Oktaeder, drei- oder sechsseitige Tafeln) für Kupfer, und Hautefeuille (*Rép. chim. appl.* 3, 475; 4, 16; *J. B.* 1861, 904), welcher dieselben für kiesels. Kupferoxydul hält. Taucht blankes Kupfer in eine conc. neutrale Lösung von salpeters. Kupferoxyd und in darüber geschichtetes Wasser, so bedeckt es sich zuerst mit Kupferoxydulkrystallen, dann mit kleinen, glänzenden Kupferkrystallen. Weniger wirksam ist Kupfervitriol. Hiller (*Ann. Pharm.* 85, 253; *J. B.* 1853, 333), Mallet (*Sill. Am. J.* [2] 30, 253; *J. B.* 1860, 191). In Meidinger'schen Elementen setzt sich im Verlauf mehrerer Monate Kupfer in deutlichen, goldglänzenden Oktaedern ab. S. M. J. — Das zusammenhängende Kupfer ist sehr hart und elastisch, stark klingend, zähe. [Ueber den Einfluß der Temp. auf die Festigkeit s. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 304; *J. B.* 1850, 78); über den Einfluß eines elektrischen Stroms Dufour (*Arch. ph. nat.* 28, 156; *J. B.* 1855, 65)]. Es läßt sich in sehr feine Blättchen strecken, zu sehr feinem Draht ausziehen und zeigt rothen glänzenden hakigen und wenig körnigen Bruch; nach dem Schmieden ist der Bruch sehnig mit lichtrothem Seidenschimmer. Das Kupfer ist um so geschmeidiger und meistens auch um so weicher, und bedarf einer um so geringeren Erhitzung, um die durch das Strecken erhaltene Sprödigkeit zu verlieren, je reiner es ist. Durch andere Metalle verunreinigtes Kupfer zeigt statt des zackigen einen schuppig-körnigen, wenig glänzenden Bruch, und nach dem Schmieden einen schuppigen, schmutzigrothen, schwach glänzenden. Karsten. Ueber den Einfluß der einzelnen Verunreinigungen s. Kupfer und Kohlenstoff; und Phosphor; und Kalium; und Arsen; und Antimon; und Wismuth; und Zink; und Zinn; und Blei; und Eisen. — Spec. Gew. des natürlichen krystallisirten Kupfers 8,94, des galvanoplastisch niedergeschlagenen 8,914, des geschmolzenen 8,921, des ungeglühten Drathes 8,939 bis 8,949, des geglühten Drathes 8,930, des plattgeschlagenen Drathes 8,951, des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs 8,952. Marchand u. Scheerer (*J. pr. Chem.* 97, 193). Das durch Wasserstoff reducirte Kupfer zeigt 8,367 bis 8,416, Playfair u. Joule; das in einer Leuchtgasatmosphäre gegossene 8,95, Dick, das galvanisch reducirte 8,952 und nach dem Hämmern 8,958 spec. Gew. Schröder. — Da das Kupfer beim Schmelzen Gase aufnimmt, welche sich beim Erstarren wieder entwickeln, so hält es meistens Blasen im Innern, welche sein spec. Gew. vermindern und sich beim nachherigen Schmieden, Walzen oder Drathziehen verkleinern, womit das spec. Gew. zunimmt. Indem dieser Umstand früher nicht genug beachtet wurde, nahm man an, das Kupfer nehme durch Verarbeitung bedeutend an spec. Gew. zu, s. u. Aber unter Kochsalz geschmolzenes Kupfer hat, sofern die geschmolzene Kochsalzschicht die Ab-

sorption der Gase hindert, ein spec. Gew. von 8,921, welches unter einem Drucke von 300000 Pfund der hydraulischen Presse blos auf 8,930 steigt, also beträgt die Zunahme so wenig, daß sie nur von einer Verminderung etwa noch vorhandener hohler Räume abzuleiten ist. Scheerer u. Marchand. Vergl. unten. — Frühere Angaben: Geschmolzen 8,788, geschmiedet 8,878 Brisson; geschmolzen 8,85, geschmiedet 8,95 Berzelius; geschmolzen 8,90 Herapath; geschmolzen 8,8969; nach dem Glühen und Schmelzen mit Kohle 8,926; nach dem Schmelzen an der Luft 8,6345. Karsten. — Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet. In sehr dünnen Blättchen läßt es grünes [blaues, E. Braun (*Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich*, 1866, 63; *J. B.* 1867, 302); röthlich-violettes, C. Bischoff] Licht hindurch. Als Pulver ist das Kupfer zart, dunkelroth, matt, gepreßt schweißt es beim Glühen zu einer dichten Masse zusammen. — Man erhält das Kupferpulver: 1. Durch Reduction des kohlens. Kupferoxyds in einem Wasserstoffstrom bei sehr schwacher Hitze. Osann (*Pogg.* 52, 406). — 2. Durch Kochen [oder Digeriren, Schiff (*Ann. Pharm.* 118, 89; *J. B.* 1861, 311)] von conc. Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit destillirtem Zink. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so wird das Kupferpulver mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen, zwischen Fließpapier ausgepreßt und unter 75° oder im Wasserstoffstrome getrocknet. R. Böttger (*Ann. Pharm.* 39, 172). Löw (*N. Jahrb. Pharm.* 21, 340; *J. B.* 1864, 276), taucht Zinkblech in ein Gemisch von conc. Salzsäure mit dem gleichen Maß gesättigter Kupfervitriollösung und vertheilt den gebildeten Kupferschwamm durch Schütteln. — 3. Man glüht ein Gemenge von 5 Th. Kupferchlorür mit 6 kohlens. Natron und mit Salmiak, und wäscht. Wöhler u. Liebig (*Pogg.* 21, 582). — 4. Man verwandelt eine conc. Kupfervitriollösung durch Kochsalz in Kupferchlorid, reducirt die von auskrystallisirtem Glaubersalz abgegossene Chloridlösung durch Digeriren mit Kupferfeile zu Chlorür, kocht letzteres mit Kali oder Natron, zersetzt das abgeschiedene Kupferoxydul durch siedende verdünnte Schwefelsäure, wäscht das Kupferpulver schnell, preßt zwischen Fließpapier und trocknet in Wasserstoff bei 50 bis 60°. Wagner (*Bayr. Kunst- u. Gewerbebl.* 1857, 31; *J. B.* 1857, 246). — 5. Man versetzt eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit Traubenzucker, dann mit Kalilauge bis zur starken bleibenden Fällung und kocht etwa 1/4 Stunde. Das pulvrig abgeschiedene Metall ist mit heißem Wasser zu waschen. Stolba (*J. pr. Chem.* 90, 463; *J. B.* 1863, 270. — *Dingl.* 190, 495; *J. B.* 1868, 269). — Das Kupferpulver läßt sich nach dem Zusammenpressen auf dieselbe Weise zusammenschweißen, wie Platin nach Wollaston's Verfahren, nur muß die Oxydbildung durch jedesmaliges Tränken mit Oel vor dem Glühen verhindert werden. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Das nach (5) dargestellte oxydirt sich völlig trocken nur unerheblich an der Luft und wird durch kochende Salzsäure nicht angegriffen. Stolba.

Das Kupfer schmilzt bei 1207° Guyton-Morveau, bei 1398° Daniell, bei 1330° v. Riemsdyk; leichter als Gold, schwieriger als Silber, und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Unmittelbar vor dem Schmelzen ist es spröde und zerreiblich. C. Bischoff. Beim Erstarren dehnt es sich aus. Auf seiner spiegelnden Oberfläche entstehen und verschwinden schnell einige matte sternähnliche Flecke, bis sie erstarrt ist. Karsten. — Oxydulhaltendes Kupfer schmilzt leichter als reines Kupfer, aber nicht so dünn, sondern fließt in dickeren, langsamer erstarrenden Strömen. Die matten Flecke auf seiner Oberfläche sind größer, zeigen nicht die lebhafte Bewegung und nehmen zu, bis die Oberfläche erstarrt ist. Beträgt das Oxydul viel, so erfolgt beim Erstarren keine Ausdehnung. Auch 0,1 Proc. Kalium, Zink oder Blei reicht hin, um die Ausdehnung beim Erstarren zu hindern. Kohlehaltiges Kupfer verhält sich beim Schmelzen wie reines, nur ist die Bewegung der schnell entstehenden und verschwindenden Flecke noch lebhafter. Karsten.

Kupferschwamm absorbirt in der Glühhitze 0,6 Maß, Kupferdrath 0,306 Maß Wasserstoff. Graham (*Phil. Mag.* [4], 32, 503; *J. B.* 1866, 50). Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Kupfer reducirende Gase, welche beim Erstarren wieder entweichen, und das Kupfer theils blasig machen,

theils bei raschem Erkälten die schon gebildete Rinde zersprengen und das *Spratzen* des Kupfers veranlassen. Diese zuerst von Lucas angegebene, von Chevillot und Schweigger-Seidel (*Schw.* 53, 195) bestrittene Thatsache wird durch folgende Beobachtungen bestätigt: Kupfer, an der Luft im Fluß erhalten, bewirkt beim Ausgießen in Wasser heftige Verpuffungen; diese zeigen sich nicht, wenn es zuvor 1/2 Stunde unter Kohlenpulver geschmolzen wird. Im ersteren Falle ist das Kupfer spröde, im letzteren ductil. Lucas (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402). Es entstehen auch heftige Explosionen, wenn man auf die noch nicht erstarrte Oberfläche des Kupfers Wasser gießt. — Wenn das Kupfer nach dem Garmachen spritzt, wobei aus ihm kleine Körner als *Spritzkupfer* in die Höhe geschleudert werden, Gilbert (*Gilb.* 37, 278), so ist es spröde, während das nicht spritzende ductil ist. Schweigger-Seidel. — Beim Spratzen des Kupfers hört man deutlich das Zischen des sich entwickelnden Gases. Marx (*Schw.* 55, 108). — Schmelzt man das Kupfer unter einer Decke von Kochsalz, so zeigt es nach dem Erstarren eine glatte Oberfläche, und beim Zersägen keine Blasenräume; aber das unter einer Decke von Flußspath, oder Flußspath mit Glas, oder Borax mit Glas, oder kohlens. Natron mit Glas geschmolzene Kupfer zeigt beim Zersägen nahe unter der Oberfläche Blasenräume und auf dieser den Blasen entsprechende Warzen. Bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen betragen die Blasenräume weniger, daher dann das spec. Gew. größer ausfällt, aber noch unter dem wahren spec. Gew. des Kupfers liegt. Das Kochsalz bildet eine gut geschmolzene Decke, welche den Zutritt der Luft völlig abzuhalten scheint; Flußspath oder Flußspath mit Glas kommt nicht in völligen Fluß und hält daher die Luft nicht ab. Marchand u. Scheerer (*J. pr. Chem.* 27, 195). Nach Marchand u. Scheerer scheint das Spratzen auf Abgabe von absorbirtem Sauerstoff zu beruhen, wobei Blasenräume bleiben, welche das Kupfer porös machen. Nach Dick (*Phil. Mag.* [4] 11, 409; *J. B.* 1856, 779), ist die Porosität durch Entwicklung von Kohlenoxyd und schwefliger Säure (von Einwirkung schwefelhaltigen Brennmaterials auf das sauerstoffhaltige Kupfer herrührend) bedingt. Nach Matthiessen u. Russel (*Phil. Mag.* [4] 23, 81; *J. B.* 1862, 647) veranlassen diese Gase auch das Spratzen. Wie Kohlenoxyd wirkt auch Wasserstoff, jedoch scheint auch die Porosität des Schmelzgefäßes beim Spratzen eine Rolle zu spielen. Caron (*Compt. rend.* 53, 1129; *J. B.* 1866, 252). Hierher gehören folgende Beobachtungen: Unter Holzkohle geschmolzenes und bei Luftabschluß erstarrtes oder in Leuchtgas gegossenes [sauerstofffreies] Kupfer wird dicht (spec. Gew. 8,919 bis 8,952). Matthiessen u. Russel. Dick. Im Kohlentiegel geschmolzenes und an der Luft erkaltetes Kupfer zeigt vor dem vollkommenen Erstarren Spratzen. Abel (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 164; *J. B.* 1864, 275). — Unter Holzkohle geschmolzen und bei Luftzutritt gegossen, wird es blasig (spec. Gew. 6,193); ebenso bei Luftzutritt geschmolzen, dann mit Holzkohle überdeckt oder in Leuchtgas gebracht (spec. Gew. 6,438 bis 6,926). Zusatz von Schwefel (nicht von Jod oder Phosphor) giebt ein noch stärker blasiges Kupfer (spec. Gew. 6,6 bis 5,1). Bei Luftzutritt geschmolzen und in lufthaltende Formen gegossen bleibt es dicht (spec. Gew. 8,618 bis 8,665). Matthiessen u. Russel. — Kupfer in Gefäßen von stark gebranntem und gut glasirtem Porcellan in trocknem Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrome bis etwas über seinen Schmelzpunct erhitzt, bläht sich bei Beginn des Schmelzens auf und entwickelt Wasserdampf oder Kohlensäure (vom Oxydulgehalt der Metalle herrührend), fließt dann völlig ruhig, aber geräth unmittelbar vor dem Erstarren in heftige Bewegung. Die bleibende aufgeblähte Masse (vom spec. Gew. 7,2) schließt in zahlreichen Höhlungen noch Wasserstoff oder Kohlenoxyd ein. In Gefäßen von schwach gebranntem porösem Porcellan oder von Kalk oder Gaskohle treten diese Erscheinungen nicht ein, auch bleibt das Metall blasenfrei und dicht. Caron. — Eine Verwandtschaft von Kohlenoxyd zu geschmolzenem Kupfer läßt sich nicht annehmen, denn Kohlenoxyd in das unter Holzkohle geschmolzene Kupfer geleitet, wird nicht absorbirt und das so behandelte, bei Luftabschluß erstarrte Metall ist dicht (spec. Gew. 8,943). Matthiessen u. Russel. — Verarbeitetes Kupfer gab beim Glühen im Vacuum nebst Wasserstoff kleine Mengen von Kohlenoxyd aus. Graham. Auch gab 1 Maß galvanisch niedergeschlagenes Kupfer beim Glühen 3,4 Maß Wasserstoff, 0,37 Kohlenoxyd, 0,49 Kohlensäure, 0,14 Wasserdampf, Alles bei den Normalumständen gemessen. Lenz (*J. pr. Chem.* 108, 438; *J. B.* 1869, 279).

Das Kupfer läßt sich bei Weißgluth eines Ofens oder bei der durch den Strom von 600 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachten Hitze im Wasserstoffstrome verflüchtigen. DESPRETZ (*Compt. rend.* 48, 362; *J. B.* 1858, 17). Es kommt in heftiger Weißgluth, z. B. im Knallgasgebläse ins Kochen. v. RIEMSDIK (*Chem. News* 20, 32; *J. B.* 1869, 993) fand das Kupfer bei weit über dem Schmelzpunct liegender Hitze nicht merkbar flüchtig.

Das Kupfer ist zweiwerthig, in einigen seiner Verbindungen sind zwei At. zweiwerthigen Metalls zu einem gleichfalls zweiwerthigen Doppelatom vereinigt. — Atomgewicht 63,5. Durch Reduction von auf nassem Wege bereitetem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff fand BERZELIUS (*Pogg.* 8, 182) in 2 Versuchen 63,31 (O = 16). ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 31, 385; 37, 65) erhielten in gleicher Weise aus mit besonderer Sorgfalt durch Glühen von salpeters. Kupferoxyd dargestelltem Oxyd im Mittel von 5 Versuchen 63,46 (O = 16). Bei nicht genau beschriebenen Versuchen, wo Kupferoxyd reducirt oder Kupfer in Schwefelkupfer umgewandelt wurde, fand DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 2) das Kupferatom zwischen 63 u. 64. MILLON u. COMMAILLE (*Compt. rend.* 57, 147; *J. B.* 1863, 270) erhielten ebenfalls durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff im Mittel von 3 Versuchen die Zahl 63,13 (O = 16).

Verbindungen des Kupfers.

Kupfer und Sauerstoff.

1. Das zusammenhängende Kupfer oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur weder an trockner Luft, noch auch an feuchter kohlensäurefreier; bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb, dann violett an und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde, welche nach außen aus Oxyd, nach innen aus Oxydul besteht und beim Erkalten, besonders bei raschem Abkühlen in Wasser, in Schuppen abfällt. *Kupferhammerschlag.* Glüht man Kupferblech 4 bis 7 Stunden lang heftig roth in einer Muffelröhre, so entsteht fast nur Oxydul, erst wenn das Metall im Innern völlig verschwunden ist, entsteht mehr Oxyd. ANTHON (*Repert.* 76, 216). Das feinvertheilte Kupfer verbrennt an der Luft noch weit unter der Glühhitze zu Oxyd. Das durch Wasserstoff unter Glühhitze reducirte Kupfer verwandelt sich an der Luft durch seine ganze Masse in Oxydul; das bei Glühhitze reducirte ist luftbeständig. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 61, 1). Bei der Schmelzung des Kupfers an der Luft im Großen bilden sich oft große Krystalle von Oxydul. MITSCHERLICH. Bis zum Kochen weißgeglüht, verbrennt das Kupfer mit hellgrünem Lichte zu Oxyd. *Kupferblumen, Flores Cupri.* — 2. Mit Kohlensäure, Luft und Wasser in Berührung, läuft das Kupfer schwarzgrau, dann blaugrün an. *Kupferrost,* auch sogen. *Grünspan.* v. BONSDORFF (*Pogg.* 42, 337). Jahrhunderte lang unter der feuchten Erde vergrabenes Kupfer verwandelt sich außen in basisch-kohlens. Kupferoxyd, *Aerugo nobilis, Patina,* und innen in krystallisches Kupferoxydul. Bald zeigt sich außen grünes kohlens. Kupferoxyd, darunter Oxydul, darunter noch unverändertes Metall, NÖGGERATH (*Schw.* 43, 129); bald außen grünes und blaues kohlens. Kupferoxyd und das Innere oft ganz in Würfel und Würfeloktaeder von Oxydul verwandelt. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 106). — Unter verdünnter Kalilauge, in welcher Eisen blank bleibt, oxydirt sich das Kupfer, besonders schnell da, wo es mit Luft und Lauge zugleich in Berührung ist. PAYEN (*J. Chim. med.* 9, 205). Kupfer, mit conc. Kali- oder Natronlauge benetzt, wird an der Luft schon in einigen Stunden braunschwarz, mit verdünnter langsamer; in Wasser, welches 1/300 Kali hält, erfolgt die Schwärzung in einigen Tagen, unter sehr verdünntem kohlens. Kali

verändert es sich wenig, unter Kalkwasser, auch wenn es mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, behält es seinen Glanz. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 14, 107). — Das Kupfer oxydirt sich leicht unter Salzlösungen, weniger, wenn ihm kohlens. Kali zugefügt ist; unter, mit kohlens. Natron versetzter Kochsalzlösung überzieht es sich in einigen Tagen mit einer braunen Haut von Oxydul und wird dadurch bronzirt. Wetzlar (*Schw.* 49, 488). — Ueber Einwirkung von Salmiaklösung auf Kupfer siehe Kupfer und Stickstoff (unten). — Am Spiegel wirkt das Meerwasser auf den Kupferbeschlag der Schiffe oxydirend, in der Tiefe bildet sich Schwefelmetall. Hayes (*Sill. Am. J.* [2] 11, 241; *J. B.* 1851, 650). Die Corrosion des Schiffsbeschlages durch das Meerwasser betrug bei verschiedenen Schiffen in 27 Monaten 38, 64,4, 70,4 Proc. des ursprünglichen Metallgewichts. Hayes (*Sill. Am. J.* [2] 11, 3.4; *J. B.* 1851, 679). Nach Calvert u. Johnson (*Chem. News* 11, 171; *J. B.* 1865, 774) giebt 1 qm. Kupfer in einem Monat an 100 l. Meerwasser 12,96 g. ab. In der See ist die Wirkung des mechanischen Angriffs wegen weit bedeutender. — 3. Beim Schmelzen mit reinem Kalihydrat ohne Luftzutritt bildet Kupfer eine rothe Masse, die Kupferoxydul, bei Luftzutritt eine blaue, die Oxyd hält. Auch beim Auflösen der Masse bleibt etwas Oxydul oder Oxyd in der Lösung. Chodnew (*J. pr. Chem.* 28, 217). — 4. Das Kupfer zersetzt erst in der Weißgluth wenig den Wasserdampf, sehr langsam etwas Oxyd bildend. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 364). — 5. Beim Kochen mit Salzsäure löst sich das Kupfer allmählich unter Bildung von Kupferchlorür und Entwicklung von Wasserstoff. Odling (*Chem. Soc. Qu. J.* 9, 291; *J. B.* 1856, 402). A. Vogel (*Schw.* 32, 301) gab das Entgegengesetzte an. Schon bei 10-proc. Säure findet namhafte Auflösung statt. A. Vogel d. J. u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* 12, 345; *J. B.* 1859, 213). Compactes Kupfer wird in der Kälte durch Salzsäure von 1,12 spec. Gew. nur spurweise angegriffen, in der Siedhitze erheblich; verdünnte Säure wirkt auffallend schwächer. Löwe (*Anal. Zeitschr.* 4, 361; *J. B.* 1865, 269). Siehe auch Weltzien (*Ann. Pharm.* 136, 109). Ueber Einwirkung von wasserfreier flüssiger Salzsäure s. I, 2, 381, von Salzsäuregas s. Kupferchlorür. Conc. Jodwasserstoffsäure löst beim Erhitzen das Kupfer lebhaft unter Entwicklung von Wasserstoff, das angezündet mit schön smaragdgrüner Farbe brennt. H. Rose. S. Kupferjodür. — 6. Kupfer zersetzt das erhitzte Vitriolöl und die Salpetersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure oder Stickoxyd und Bildung eines Oxydsalzes. Aus kochender verdünnter Schwefelsäure entwickelt Kupfer keinen Wasserstoff. A. Vogel (*Schw.* 32, 301). Nach Calvert u. Johnson (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 435; *J. B.* 1866, 254) wird Kupfer durch Schwefelsäurehydrat, $H^2.O^2.SO^2$, erst bei 130° angegriffen. 1 cbcm. Metall verlor bei zweistündiger Einwirkung von 50 cbcm. dieser Säure bei 130° 0,854 g., bei 150° 1,678 g. Die Hydrate $H^2.O^2.SO^2,H^2O$ und $H^2.O^2.SO^2,2H^2O$ haben eine viel schwächere, $H^2.O^2.SO^2,3H^2O$ fast keine Wirkung. Vergl. auch Matthiessen (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 502) und schwefelsaures Kupferoxyd. — 25 cbcm. einer Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. lösen in 15 Minuten von einem Kupferwürfel von 1 cbcm. Seite bei 20° 0,009 g. Calvert u. Johnson. — 7. Durch längeres Schmelzen mit syrupartiger Phosphorsäure wird fein zertheiltes Kupfer langsam und schwierig gelöst. H. Rose (*Dessen Traité de Chim. anal.*, Paris 1859, 1, 148). — 8. Bei hinreichendem Luftzutritt wird das Kupfer von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure gelöst. Auch durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf mit Ammoniak befeuchtetes Kupfer bildet sich Kupferoxyd. Vergl. I, 2, 471, ferner Kupferoxyd-Ammoniak und salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak.

A. *Kupfersuboxyd.* Cu^4O. *Kupferquadrantoxyd.* — 1. Noch feuchtes Kupferchlorür in eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür in Kalihydrat gebracht, verwandelt sich in grünliches Suboxyd, das jedoch bei weniger verdünntem oder im Ueberschuß angewandtem Zinnchlorür zu Kupfer reducirt wird. — 2. Eine Kupfervitriollösung zu einem Ueberschuß der alkalischen

Zinnchlorürlösung gefügt, scheidet zuerst blaues Kupferoxydhydrat aus, welches bald zu gelbem Oxydulhydrat, dann beim Schütteln zu olivengrünem Suboxyd, schließlich zu Metall reducirt wird. Zur Darstellung fügt man zu 1 Liter einer Lösung von Zinnchlorür in Kalihydrat, welche 50 g. Kalihydrat und so viel Zinnchlorür hält, daß 30 g. Jod erforderlich sind, um dasselbe völlig zu oxydiren, unter Abkühlung 300 cbcm. einer Kupfervitriollösung, die 10 g. Kupfer halten, schüttelt das Gemisch in einer damit fast ganz gefüllten Flasche etwa alle 5 Minuten tüchtig um und stellt in den Zwischenzeiten in kaltes Wasser. Nach mehreren Stunden wird der Niederschlag olivengrün, nach 24 Stunden wirkt die überstehende Flüssigkeit nicht mehr reducirend. Zum Auswaschen wendet man zuerst Wasser an, welches Kalihydrat hält, um die gebildete Zinnsäure zu entfernen, dann reines Wasser, darauf ammoniakhaltiges, wodurch sich der Niederschlag zusammenballt, ohne sonst verändert zu werden, zuletzt wieder reines Wasser. Hierüber s. Weiteres am anzuführenden Orte. Trotz aller Vorsicht gelingt die Darstellung nicht immer, und die völlige Entfernung des Zinnsäurehydrats nicht. — Olivengrünes, unter Wasser und bei völligem Luftabschluß beständiges Pulver, das allmählich dichter und weniger leicht oxydirbar wird. Mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoff behandelt, zersetzt es sich in Kupfer und schwefels. Kupferoxyd, und zwar verhält sich das metallisch abgeschiedene Kupfer zu dem in dem gebildeten Kupfervitriol enthaltenen wie 3 : 1 (in 2 Versuchen 2,96 : 1 und 2,9 : 1), das Oxyd ist folglich Cu^4O. Mit verdünnter Salzsäure bildet das Suboxyd im ersten Augenblick einen dunklen Körper (vielleicht ein Subchlorür), scheidet aber bald Kupfer und Kupferchlorür aus. Schwefelwasserstoffwasser verwandelt das Suboxyd in einen schwarzen, anscheinend homogenen Körper (Kupfersubsulfür), welcher sich allmählich unter Wasserstoffentwicklung in eine höhere Schwefelungsstufe verwandelt. Wässrige Blausäure verwandelt das Suboxyd in einen schwarzen Körper (Kupfersubcyanür), welcher sich leicht in verdünnter kalter Salpetersäure löst unter Entwicklung rother Dämpfe und Geruch von Blausäure. Mit salpeters. Silberoxyd übergossen, giebt das Subcyanür ein braunschwarzes Gemenge von Kupfer und Cyansilber. — Ammoniak wirkt nicht lösend auf das Suboxyd, auch nicht ein Gemisch von Ammoniak und kohlens. Ammoniak. Bei sehr beschränktem Luftzutritt bildet sich zuerst eine gelbe Haut von Oxydul, dann färbt sich die Flüssigkeit bläulich. H. Rose (*Pogg.* 120, 1; *J. B.* 1863, 271).

B. *Kupferoxydul.* Cu^2O. — a. *Wasserfreies.* Natürlich als *Cuprit* oder *Rothkupfererz.* — *Darstellung.* 1. Man setzt sehr dicke Kupferdräthe unter der Muffel $^1/_2$ Stunde der Weißglühhitze, dann einige Stunden der dunkeln Rothglühhitze aus. An den übrig bleibenden Metallkern setzt sich das Kupferoxydul in schwarzen Krystallmassen von purpurrothem Pulver. Marchand (*J. pr. Chem.* 20, 505). — 2. Man setzt 1 Th. durch Fällung erhaltenes Kupfer mit $1^1/_4$ Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäße einer schwachen Glühhitze aus, Chenevix; oder schichtet Kupferblech mit wenig Oxyd und glüht, worauf sich das überschüssige Kupfer leicht vom Oxydul trennen läßt. Berzelius. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von 24 Th. entwässertem Kupfervitriol und 29 Kupferfeile in einer Porzellanretorte oder in einem gut verschlossenen Tiegel, wobei sich schweflige Säure entwickelt, und öffnet das Gefäß erst nach völligem Erkalten. Die gebildete rothbraune körnige Masse giebt ein rothes Pulver und ist frei von Schwefel und metallischem Kupfer. Ullgren (*Pogg.* 55, 527). — 4. Man erhitzt

100 Th. krystallisirten Kupfervitriol mit 57 Th. krystallisirtem gesättigtkohlens. Natron, bis das Krystallwasser verjagt ist, mengt den gepulverten Rückstand mit 25 Th. Kupferfeile, stampft das Gemenge fest in einen Tiegel, setzt diesen 20 Minuten lang der Weißglühhitze aus, und wäscht die erkaltete Masse nach dem Pulvern mit Wasser aus. So erhält man ungefähr 50 Th. schön rothes Oxydul. Nimmt man die doppelte Menge kohlens. Natron, so daß es zur Aufnahme aller Schwefelsäure hinreicht, so erhält man ein mit Oxyd gemengtes Oxydul. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 54, 216; *J. pr. Chem.* 2, 167). — 5. Man schmelzt ein Gemenge von 5 Th. Kupferchlorür (durch Abdampfen des Kupferchlorids und Schmelzen des Rückstandes dargestellt) und 3 Th. kohlensaurem Natron im bedeckten Tiegel bei gelinder Glühhitze und wäscht aus. Es bleibt ein schön rothes, nicht krystallisches Pulver. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 581). — 6. Man zersetzt Kupferchlorür in einer verschlossenen Retorte mit wässrigem kohlens. Kali, wäscht das niedergeschlagene Kupferoxydulhydrat bei sorgfältig abgehaltener Luft in der Retorte mit ausgekochtem Wasser und erhitzt es dann in ihr. PROUST. — 7. Man reducirt Kupferoxydhydrat mit Zucker in alkalischer Lösung. — HUNTON (*Phil. Mag. J.* 11, 154) erhitzt Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung, die etwas Kali hält; das Hydrat löst sich allmählich und fällt gleich wieder als gelbes Oxydul [Hydrat?] nieder. Vergl. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 176). — MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 450) versetzt die wässrige Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und 1 Th. Zucker mit so viel Natron, daß eine klare blaue Flüssigkeit entsteht und erwärmt diese gelinde. Es scheidet sich wasserfreies, luftbeständiges, mikrokrystallisches Oxydul ab. — BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 90, 163; *J. B.* 1863, 273) erhitzt 1 Th. Kupfervitriol, 1½ Seignettesalz, 2 Rohrzucker und 12 Wasser und läßt nach Zusatz von 1½ Th. Aetznatron etwa eine Stunde lang sieden. — In Oktaedern wurde das Kupferoxydul (nach nicht näher beschriebenem Verfahren) von BECQUEREL (*Compt. rend.* 44, 938; *J. B.* 1857, 2) erhalten. Früher erhielt Derselbe (*Ann. Chim. Phys.* 41, 223) Würfel von Kupferoxydul, indem Er salpeters. Kupferoxyd auf nicht zu viel Kupferoxyd goß, eine blanke Kupferscheibe hineinstellte und das Ganze luftdicht verkorkt mehrere Monate stehen ließ. — Durch Fällen von Eisen- und Kupfervitriol mit kohlensaurem Natron scheidet sich nach A. KNOP (*Jahrb. Min.* 1861, 538; *J. B.* 1861, 974, 980) ein Gemenge von Eisenoxyd- und Kupferoxydulhydrat aus, welches nach längerer Zeit unter Wasser, oder längere Zeit unter Schwefelsäure mit Kalkspath in Berührung, krystallisches Kupferoxydul abscheidet. — WIBEL (*Reduction von Kupferoxydsalzen*, Hamburg 1864, 3) erhielt durch sehr langsame Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriollösung neben Eisenoxydhydrat auch purpurrothe durchsichtige Krystalle von Kupferoxydul, welche Oktaederflächen zeigten. — Oktaedrisches Kupferoxydul, mit oktaedrischen Kupferkrystallen untermengt, fand J. DAVY (*Ann. Phil.*, Dec. 1825, 465) an einem im Meere bei Corfu gefundenen antiken Helm. — Würfliges Kupferoxydul beobachtete HAUSMANN (*Abh. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26) als Hüttenproduct. — Durch heftiges Glühen des künstlichen Oxyduls in einem eisernen Tiegel erhielt PHILLIPS (*Ann. Phil.* 17, 150) abwechselnde Schichten von Kupfer, oktaedrischem und würfligem Oxydul.

Eigenschaften. Tesseral. Der Cuprit krystallisirt meist in Oktaedern. Doch finden sich auch ∞O∞, ∞O, ∞O2, ∞O5, 2O, 3O, 2O2, $3O^{3}/_{2}$, bisweilen in reichen Combinationen. Spaltbar parallel O. Das haarförmige Oxydul (*Chalkotrichit*) besteht aus Würfeln, welche nach einer Axe außerordentlich verlängert wird. So ROSE (*Krystallogr.-chem. Krystallsystem* 1852, 62) und KNOP (*Jahrb. Min.* 1861, 521; *J. B.* 1861, 974). SUCKOW (*Pogg.* 34, 528) hielt die Krystalle für hexagonal und zwar für Combinationen von ∞R und 0R und gab eine Spaltbarkeit nach einem Rhomboeder von 99°15′ (Polkante) an. KENNGOTT (*Min. Untersuch.* 1, 31; *Wien. Akad. Ber.* 11, 757; *J. B.* 1853, 786) nahm sie rhombisch und hat rhombische Säulen mit abgestumpften Kanten (Rhombendodekaeder?) beobachtet. Spec. Gew. des natürlichen 5,85 bis 6,15, sehr reiner Krystalle 5,749 bei 4° im Vacuum, ROYER u. DUMAS; 5,751, KARSTEN; 6,093, HERAPATH; 5,992, HAIDINGER. Härte 3,5 bis 4. Diamantglänzend bis

ins Halbmetallische, auch erdig; bräunlich cochenilleroth. Spec. Gew. des künstlichen zwischen 5,375 und 5,34. Persoz. — Das Pulver des natürlichen und künstlichen Oxyduls ist um so lebhafter carminroth, je feiner und reiner es ist. Es schmilzt bei Rothgluth, färbt Glasflüsse roth. — Unlöslich in Wasser, löst es sich ohne Farbe in Ammoniak. — Es scheidet aus den Lösungen von Chlormagnesium und Chlorzink Magnesiahydrat und Zinkoxydhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Kupferchlorür-Chlormetall. Sterry Hunt (*Compt. rend.* 69, 1357; *J. B.* 1869, 280).

Zersetzungen. Durch gelindes Glühen mit Kohle oder Wasserstoff zu Metall; durch Kalium, etwas über dessen Schmelzpuncte, unter Feuerentwicklung zu Metall. — Mit Schwefelpulver gemischt und im Wasserstoffstrom geglüht, geht es vollständig in Kupfersulfür über. H. Rose (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 645). Durch Behandeln mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder kalter sehr verdünnter Salpetersäure zerfällt es in sich als rothes Pulver ausscheidendes Metall und in sich auflösendes Oxyd. Proust. — Salzsäure verwandelt es sogleich in Chlorür. Durch Behandeln mit wässrigem Brom in Bromkupfer und Kupferoxyd. Balard. — Durch eine Lösung von Eisenchlorür wird es theilweise zu Metall reducirt: $3Cu^2O + 2FeCl^2 = 2Cu^2Cl^2 + Cu^2 + Fe^2O^3$. Sterry Hunt.

			Berzelius.	Chenevix.	Proust.
2 Ću	127	88,81	88,88 bis 88,97	88,5	86,2 bis 85,5
O	16	11,19	11,11 „ 11,03	11,5	13,8 „ 14,5
Cu^2O	143	100,00	100,00 100,00	100,0	100,0 100,0

b. *Gewässertes. Kupferoxydulhydrat.* — 1. Man zersetzt Kupferchlorür oder dessen Lösung in Salzsäure durch überschüssiges Kali oder Natron, Proust, oder durch kohlensaures Kali oder Natron. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 391; *J. B.* 1847 u. 1848, 444). — 2. Man erhitzt frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung von Milchzucker, die etwas kohlens. Natron hält, zum Sieden, bis es in wenigen Minuten pomeranzengelb gefärbt ist, verdünnt mit Wasser und wäscht. Böttger. Ob hier das wasserfreie oder gewässerte Oxydul gebildet wird, ist zweifelhaft. — Pomeranzengelbes Pulver. — Das nach (1) dargestellte Hydrat, längere Zeit auf 100° erhitzt, behält sein Wasser und seine Farbe, nur daß diese satter wird; bei 360° verliert es sein Wasser, welches nur 3 Proc. beträgt, und behält noch die Pomeranzenfarbe, welche erst bei anfangendem Weißglühen in Roth übergeht. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 450). Das gelbe Hydrat hält nie unter 4 Proc. Oxyd beigemengt. Millon u. Commaille (*Compt. rend.* 57, 145; *J. B.* 1863, 270). — An der Luft geht das Oxydulhydrat in Oxydhydrat über. — Kupferoxydulhydrat bildet mit unterschwefligs. Natron allmählich eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erhitzen orangerothes, in Schwefelmetall übergehendes Oxydul absetzt. Field (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180). Mit schwefliger Säure giebt das Oxydulhydrat Metall, A. Vogel, ein Gemisch von krystallischem Kupfer und schwefligs. Kupferoxydoxydul. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 36).

Kupferoxydulsalze. — Da das Kupferoxydul mit den meisten Säuren, wie Phosphor-, Schwefel-, Oxal-, Wein-, Citron-, Essig- und sehr verdünnter Salpetersäure in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall zerfällt, und da es durch einige andere Säuren höher oxydirt wird, so kennt man nur wenige Kupferoxydulsalze. — Nach Fremy löst sich das nach (1) dargestellte Kupferoxydulhydrat in allen, selbst den schwächsten Säuren zu Kupferoxydulsalzen; wasserfrei geworden (was unter noch

nicht erklärten Umständen, selbst unter Wasser geschehen kann) verliert es diese Eigenschaft und wird durch Säuren zersetzt. — Die Kupferoxydulsalze sind farblos oder roth; feucht verwandeln sie sich an der Luft in Oxydsalze, ebenso wirken Salpetersäure oder unterchlorige Säure. Kali oder Natron fällen gelbes Oxydulhydrat, im Ueberschuß der Fällungsmittel unlöslich, so auch gesättigt- oder halb-gesättigt-kohlens. Kali oder Natron unter Kohlensäureentwicklung. Ammoniak oder kohlens. Ammoniak erzeugen bei völligem Luftabschluß eine farblose (bei Luftzutritt blau werdende) Lösung, aus welcher Kali Kupferoxydulhydrat scheidet. — Phosphors. Natron giebt einen gelben Niederschlag. — Kohlens. Baryt fällt Kupferoxydul bei gewöhnlicher Temperatur nicht. H. Rose (*Berl. Akad. Ber.* 1851, 104; *J. B.* 1851, 636). — Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Kupfersulfür, ebenso wirkt farbloses Schwefelammonium auf neutrale Lösungen. Der Niederschlag ist in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich. — Jodkalium fällt weißes Jodür; Cyankalium weißes Cyanür, leicht in Cyankalium löslich, daraus nicht durch Schwefelammonium und nicht durch Alkalien fällbar. Ferrocyankalium giebt einen charakteristischen rosafarbenen, Ferridcyankalium einen rothbraunen Niederschlag. — Die sauren, wie auch die ammoniakalischen Lösungen der Kupferoxydulsalze absorbiren reichlich Kohlenoxyd, welches durch Erhitzen wieder ausgetrieben wird. Leblanc (*Compt. rend.* 30, 483; *J. B.* 1850, 253).

C. *Kupferoxyduloxyd.* — a. $Cu^5O^3 = 2Cu^2O,CuO$. *Oxyde salin de cuivre.* — Kupferoxyd verliert etwa bei Kupferschmelzhitze im Mittel 8,1 Proc. Sauerstoff (Rechn. 8,05), dann nicht mehr. Das zurückbleibende schwarze geschmolzene Oxydoxydul giebt mit Säuren ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz. Favre u. Maumené (*Inst.* 1844, 123). Bei Kirschrothgluth absorbirt es Sauerstoff. A. Gaudin (*Wurtz, Dictionn. de Chim.*, Paris 1870, 1, 1014). — Nach Vogel u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 328; *J. B.* 1859, 216) giebt das Kupferoxyd bei starkem Erhitzen Oxydul. — b. Cu^2O,CuO,H^2O? — Man erwärmt das feingeriebene Salz $4NH^3,2Na^2O,Cu^2O,CuO,4S^2O^2$ (s. unten) mit verdünnter Kalilauge bis zur völligen Zersetzung und wäscht den Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist und Aether. Frisch gefällt und nur zwischen Papier gepreßt, löst er sich leicht in Salzsäure und wird durch Kalihydrat wieder aus der Lösung geschieden. Im Vacuum getrocknet, ist er nicht mehr in kalter verdünnter Salzsäure löslich, beim Kochen tritt sichtbar Zersetzung ein. Siewert (*Zeitschr. gesammt. Naturwiss.* 26, 483; *J. B.* 1866, 257). Aus dem Verhältniß zwischen Oxyd und Oxydul im genannten unterschwefligsauren Salz scheint dasselbe Verhältniß für das daraus dargestellte Oxyd zu folgen, ohne daß seine Eigenthümlichkeit dadurch erwiesen wird. S. M. J. — c. $Cu^2O,2CuO,5H^2O$. — Ammoniak bildet mit einer Lösung von Kupferchlorür in conc. Kochsalzlösung bald eine dunkelblaue Flüssigkeit, die nach 12 Stunden einen hellblauen Niederschlag absetzt, nach dem Auswaschen im Vacuum zu trocknen. Siewert.

b. Im Vacuum.			Siewert.	c. Im Vacuum.			Siewert.
3 Cu	190,5	79,21	79,67	4 Cu	254	64,80	65,54
2 O	32	13,30		3 O	48	12,24	
H^2O	18	7,49	7,49	5 H^2O	90	22,96	22,03
Cu^2O,CuO,H^2O	240,5	100,00		$Cu^2O,2CuO,5H^2O$	392	100,00	

b nach Abzug von 5,02 Proc. Chlornatrium.

D. *Kupferoxyd.* CuO. — a. *Wasserfreies.* Natürlich als *Melakonit.* — *Darstellung.* 1. Durch langes Glühen des Kupfers an der Luft. Nach Stanford (*Chem. News* 7, 81; *J. B.* 1863, 274) gab zwölfstündiges Erhitzen in der Muffel ein Oxyd, das noch 40 Proc. Metall hielt. — 2. Man glüht heftig das schwefels. Kupferoxyd oder gelinde das kohlens., salpeters. oder das Oxydhydrat. — Vogel u. Reischauer (*Dingl.* 153, 197; *J. B.* 1859, 214) theilen die neutrale Lösung des salpeters. Kupferoxyds [da Kupferhammerschlag häufig Kalk hält, stellt Reischauer (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 11, 38; *J. B.* 1863, 274) das salpeters. Salz aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer dar] in zwei Hälften, versetzen die eine mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, fügen die andere Hälfte hinzu, kochen das Gemisch anhaltend, wo fast alles Kupferoxyd als schwarzes Pulver niederfällt und glühen den gut gewaschenen Niederschlag. — Zur Beseitigung eines Chlorgehaltes leitet Erlenmeyer (*Zeitschr. Chem.* 1863, 157; *J. B.* 1863, 274) über das glühende Oxyd feuchte Luft. — Stanford erhitzt gleiche Atome Kupfervitriol und kohlens. Natron in der Porzellanschale zur Trockne, glüht das Gemisch im Tiegel und wäscht das Glühproduct sorgfältig. — Ficinus setzt 1 Th. Kupferfeile und 2 Th. zerflossenes salpeters. Kupferoxyd der Luft aus, bis alles in festes grünes basisches Salz verwandelt ist, und glüht dieses. Vergl. auch Darstellung von Kupfer im Kleinen (III, 586). — Krystallisch wird es erhalten: 3. Beim Erhitzen von 0,5 g. des amorphen Oxyds mit 2 bis 3 g. kalkfreiem Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen, Waschen und Abschlämmen des flockigen Oxyds vom krystallischen. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122). Die von Mallet (*Sill. Am. J.* [2] 30, 253; *J. B.* 1860, 191) beobachteten und als Kupferoxyd beschriebenen durchscheinenden granatrothen Würfel, welche sich an Kupferspänen in einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd und darüber geschichtetem Wasser gebildet halten, waren wohl kaum Kupferoxyd. — Als Hüttenproduct beobachtete Jenzsch krystallisches Kupferoxyd. S. unten.

Eigenschaften. Das nach (3) dargestellte Kupferoxyd bildet lebhaft metallglänzende regelmäßige Tetraeder. Becquerel. Whitney (*Rep. L. Sup.* 2, 99) beschreibt die natürlichen Krystalle des Melakonits von den Ducktown-mines in Tennessee als Combinationen von Würfel und Oktaeder; doch sind dies vielleicht Pseudomorphosen nach Cuprit. Als Pseudomorphosen erkennt auch Kenngott (*Resultate mineral. Forsch.* 1859, 97) die tesseralen Vorkommnisse vom Oberen See. Das Vorkommen am Vesuv (*Tenorit*) hielt Semmola (*Opere minori*, Napoli 1841, 45) für hexagonal. Maskelyne (*Rep. Brit. assoc.* 1865, 33) erkannte den Melakonit als optisch zweiaxig, beobachtete an den dünnen Täfelchen zwei unter 72° geneigte prismatische Spaltungsflächen und hielt ihn für rhombisch. Das Vorkommen von Cornwall (Melakonit) giebt Derselbe als monoklinisch an. Er beobachtete 0P, $\infty P\infty$, ∞P, P, —P, $6P\grave{\infty}$, 6P6. — 0P : $\infty P\infty$ = 80°28′. Meist Zwillinge nach $\infty P\infty$. Spaltbar deutlich nach 0P. Künstliche Krystalle aus einem Röstofen bei Freiberg erkannte Jenzsch (*Pogg.* 107, 647; *J. B.* 1859, 213) als rhombisch. Er fand folgende Formen: ∞P = 99°38′45″; $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$, P (aber dessen Flächen nicht vollzählig). Zwillinge nach ∞P mit vielfacher Wiederholung. Spaltbarkeit deutlich nach $\infty P\breve{\infty}$ und $P\breve{\infty}$. Der Melakonit ist bald erdig, schwarz oder grauschwarz, bald derb, metallglänzend, stahl- oder eisengrau, selten krystallisch. Spec. Gew. 5,95 bis 6,25. Härte 3. Spec. Gew. des von Jenzsch beschriebenen Oxyds 6,451. — Gewöhnlich erscheint das Kupferoxyd in braunschwarzen Schuppen, Körnern oder zusammengesinterten Massen, oder als braunschwarzes Pulver, dessen Farbe bei stärkerem Erhitzen vorübergehend reiner schwarz wird. Spec. Gew. 6,401, Herapath; 6,4304, Karsten; 6,322, Filhol; 6,225, Persoz. Nach älteren Beobachtungen schmilzt es in äußerst starker Hitze und gesteht zu einer Masse von krystallischem Bruche, neuere Angaben s. bei Kupferoxyduloxyd, a (III, 596). — Zeigt sich im Porzellanofen etwas flüchtig. Elsner (*Chem.-techn. Mitth.* 1857 bis 1858, 36; *J. B.* 1866, 35). — Hygroskopisch; wenn stark geglüht jedoch

weniger als das chroms. Bleioxyd. RENTZSCH (*J. pr. Chem.* 81, 180; *J. B.* 1860, 62).

Zersetzungen. Durch gelindes Glühen mit Kohle oder weit unter der Glühhitze mit Wasserstoff oder Leuchtgas zu Metall. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle sehr leicht reducirt; im gepulverten Zustande nicht bis zum Glühen erhitzt und in Wasserstoff gebracht, wird es unter Erglühen und Wasserbildung zu Metall reducirt. BERZELIUS. Die zur Reduction durch Wasserstoff erforderliche niedrigste Temperatur ist die Siedhitze des Leinöls. SCHRÖTTER. — Kupferoxyd, aus Kupfervitriol mit Natron gefällt und bei 300° getrocknet, wird bei 135 bis 136° reducirt; war es vorher stark geglüht, bei 135 bis 140°. Gegenwart von Stickstoff wirkt nicht nachtheilig. Durch Glühen von Kupfer an der Luft dargestelltes Oxyd wird bei Gegenwart von Stickstoff erst bei 193° angegriffen; durch Glühen von salpeters. Kupferoxyd erhaltenes Oxyd wird durch eine Mischung von gleichen Maßen Stickstoff und Wasserstoff erst bei 205° reducirt. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, 51). — Durch Kalium und Natrium, etwas über dem Schmelzpunct dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung zu Metall. Mit schmelzendem Cyankalium liefert es Kupfer und cyans. Kali. LIEBIG. — Mit Kupfer gelinde geglüht, wird es zu Oxydul. — Mit Phosphor giebt es beim Glühen Phosphorkupfer und phosphors. Kupferoxyd. — Sein Gemenge mit überschüssigem Schwefel zerfällt beim Glühen in Schwefelkupfer, schweflige Säure und eine Spur schwefels. Kupferoxyd. [$2CuO + 2S = Cu^2S + SO^2$.] Ist dagegen das Kupferoxyd überschüssig, so entstehen Kupferoxydul, schwefels. Kupferoxyd und nur eine Spur schweflige Säure, außer wenn man die Hitze bis zur Zersetzung des schwefels. Kupferoxyds steigert. [$7CuO + S = Cu.O^2.SO^2 + 3Cu^2O$.] M. JORDAN (*J. pr. Chem.* 28, 222). Mit Schwefelpulver in Wasserstoff geglüht, wird das Kupferoxyd vollständig zu Kupfersulfür. H. ROSE (*Pogg.* 110, 120; *J. B.* 1860, 645). — Beim Kochen mit wässrigem Zinnchlorür fällt Zinnoxyd nieder; während sich Halb-Chlorkupfer löst. PROUST. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 85). — Kupferoxyd giebt mit Eisenchlorür Kupferchlorür und -Chlorid und Eisenoxyd. $3CuO + 2FeCl^2 = Cu^2Cl^2 + CuCl^2 + Fe^2O^3$. STERRY HUNT (*Compt. rend.* 69, 1357; *J. B.* 1869, 280). — Beim Schmelzen des Eisensulfürs mit Kupferoxyd bildet sich Schwefelkupfer. KARSTEN (*Schw.* 66, 401). — Beim Glühen mit Salmiak bildet sich Kupferchlorür, durch wenig Chlorid braun gefärbt. — Beim Kochen mit verschiedenen organischen Materien, z. B. mit Terpentinöl, wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Vergl. auch VII, 699.

			PROUST.	BERZELIUS.	GAY-LUSSAC.	ERDM. u. MARCH.
Cu	63,5	79,87	80	79,825	80,28	79,86
O	16	20,13	20	20,175	19,72	20,14
CuO	79,5	100,00	100	100,000	100,00	100,00

b. *Kupferoxydhydrat.* — *α.* $3CuO,H^2O$. — Der dunkelbraune Körper, in welchen das frischgefällte Hydrat *β* sich beim Erhitzen unter der Flüssigkeit, aus der es niedergeschlagen ist, oder beim Erhitzen mit Wasser verwandelt. — Verliert sein Wasser noch nicht bei 130°, SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 168), und hält nach H. ROSE (*Pogg.* 84, 480) selbst bis 200 bis 300° noch 1 bis 2,3 Proc. davon zurück. Löst sich nicht in Ammoniak.

Neben Schwefelsäure.			HARMS. Mittel.
3 CuO	238,5	92,98	
H^2O	18	7,02	6,84
$3CuO,H^2O$	256,5	100,00	

Bei 100°.			H. ROSE.
6 CuO	477	96,36	
H^2O	18	3,64	3,80
$6CuO,H^2O$	495	100,00	

HARMS (*Arch. Pharm.* [2], 139, 35; *J. B.* 1857, 246). Nach SCHAFFNER hält das bei 100° getrocknete Hydrat im Mittel 4,8 Proc. Wasser. Das von H. ROSE analysirte war aus Kupfervitriol dargestellt. Das aus Chlorid bereitete zeigt constant eine geringere Wassermenge (2,33 Proc., bei 100° getrocknet). H. ROSE. Vergl. auch kohlens. Kupferoxyd ε, ββ (III, 607).

β. CuO,H^2O. — 1. Man fällt ein gelöstes Kupferoxydsalz durch kalte schwach überschüssige verdünnte Kali- oder Natronlauge, wäscht den blauen Niederschlag schnell mit kaltem Wasser und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Durch das Auswaschen wird er beständiger. Nach dem Trocknen neben Kalk kann er auf 100° und darüber erhitzt werden, ohne Farbe oder Zusammensetzung zu ändern. SCHAFFNER. Das durch überschüssiges Kali gefällte Hydrat hält selbst nach dem Kochen Kali. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 356). Beim Erwärmen mit Wasser wird es nach SCHAFFNER sogleich schwarz; nach HARMS läßt es sich in Flüssigkeiten, die nicht chemisch darauf wirken, unverändert auf 100° und noch höher erhitzen. Nach älteren Beobachtungen geht es längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, besonders im directen Sonnenlichte, unter bedeutender Volumabnahme in α über. — PALMSTEDT erhält durch Zersetzen des mit Wasser ausgekochten kohlens. Kupferoxyds mit Kalilauge ein dauerhafteres Hydrat. — Löst man in der Kälte Kupfer in Salzsäure und chlors. Kali, so fällt Kalilauge aus der Flüssigkeit sogleich schwarzes Oxyd [hydrat]. FIELD (*Phil. Mag.* [4], 24, 123; *J. B.* 1862, 216). — BÖTTGER (*Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M.* f. 1856 u. 1857, 28; *J. B.* 1858, 198) versetzt siedende Kupfervitriollösung mit Ammoniak, bis der Niederschlag bläulich zu werden beginnt, wäscht das so gefällte körnig-krystallische basische Salz und behandelt es mit mäßig verdünntem Kali oder Natron. So bildet sich ein schön himmelblaues Hydrat, leicht zu waschen und zu trocknen, welches sich selbst feucht längere Zeit beständig zeigt. — 2. Man fällt Kupferoxydammoniak oder kohlens. Kupferoxydammoniak durch Kali oder setzt überschüssiges Ammoniak zu conc. Kupfervitriollösung uud fällt durch überschüssige, mäßig starke Kali- oder Natronlauge, LÖWE (*Dingl.* 149, 270; *J. B.* 1858, 198), PELIGOT (*Compt. rend.* 53, 209; *J. B.* 1861, 266); oder fällt die gemischten Lösungen eines Kupferoxyd- und eines Ammoniaksalzes mit Natron. PELIGOT. Fast alles Kupfer fällt als dichtes lichtblaues, nach dem Waschen mit Wasser von 30 bis 36° alkalifreies Hydrat. BERZELIUS. LÖWE. Nach PELIGOT wird es beim Kochen mit Wasser nicht schwarz, nach LÖWE schwärzt es sich dabei allmählich ohne merkliche Volumabnahme. — 3. Eine Lösung von salpeters. Kupferoxyd setzt auf eingetauchtem Kalkstein allmählich grüne Nadeln von basisch-salpeters. Kupferoxyd ab, welche sich beim Eintauchen des Kalksteins in verdünntes kohlens. Kali in luftbeständige feine blaue Nadeln von Kupferoxydhydrat verwandeln. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 573; *J. B.* 1852, 8). — 4. Man versetzt salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak oder eine schwach ammoniakalische Lösung von salpeters. Kupferoxyd mit viel Wasser. PELIGOT. — Erscheint nach dem Trocknen in grünlichblauen (hellblauen, LÖWE), zerbrechlichen Stücken von muschligem Bruch und stark metallischem Geschmack. Weingeist zersetzt weder das frische, noch das getrocknete Hydrat. PROUST (*Ann. Chim. Phys.* 32, 41). — Eisenoxydulhydrat verwandelt sich mit Kupferoxydhydrat in Eisenoxydhydrat und durch Ammoniak ausziehbares Kupferoxydulhydrat. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320). Mit neutraler Eisenvitriollösung in Berührung bildet Kupferoxydhydrat einen gelbbraunen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat und basisch-schwefels. Eisenoxyd, der durch Erhitzen mit überschüssigem Eisenvitriol schwarz wird und nun auch metallisches Kupfer

hält. E. Braun (*Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich*, 1866, 63; *J. B.* 1867, 301). — Kupferoxydhydrat löst sich leicht in kaltem unterschwefligs. Natron und wird beim Erwärmen wieder theilweise gefällt. Field (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180). Das nach (2) und (4) dargestellte ist krystallisch und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Peligot. — Manches käufliche *Bremergrün* ist dieses Hydrat.

			Schaffner.	Harms (1).		Löwe.	Peligot.
Neben Schwefelsäure.			(1)	α.	β.	(2)	(4)
CuO	79,5	81,53				81,5	80 bis 81,5
H^2O	18	18,47	20	21,24	20,56	18,5	
$Cu.O^2.H^2$	97,5	100,00				100,0	

α war frisch gefällt, ausgewaschen und getrocknet, β nach dem Auswaschen mit Wasser gekocht. Harms. Auch das nach (3) dargestellte hat dieselbe Zusammensetzung. Becquerel. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 388; *J. B.* 1847 u. 1848, 444), giebt für das nach (1) dargestellte Hydrat die Formel $CuO,2H^2O$.

Kupferoxydsalze. — Kupferoxyd ist eine stärkere Basis als das Oxydul; es löst sich in den Säuren auch nach dem Glühen mit Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung; noch schneller lösen sich das Hydrat und das kohlens. Oxyd. Diese lösen sich auch in Ammoniaksalzen und entwickeln beim Kochen daraus das Ammoniak. Die wasserfreien Kupferoxydsalze sind meistens weiß, einige, wie Kupferchlorid, braun, die wasserhaltenden blau oder grün gefärbt. Sie sind meist in Wasser auflöslich, schmecken alsdann unangenehm metallisch und röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch erst in starker Hitze. Auf Kohle mit kohlens. Natron in der inneren Löthrohrflamme geben sie Metall. Mit Phosphorsalz und besonders mit Borax geben sie in der äußeren Flamme eine grüne, beim Erkalten blaue Perle, in der inneren, namentlich nach Zusatz von Zinn, eine braunrothe, undurchsichtige. Die Kupferoxydsalze (auch metallisches Kupfer und Kupferlegirungen) färben, wenn sie in die innere Löthrohrflamme gebracht werden, die äußere Flamme schön smaragdgrün, besonders deutlich nach Zusatz von Chlormetallen, wo dann der Kern der Flamme azurblau erscheint. Dieselbe Färbung wird sichtbar, wenn man eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle mit Chlormetallen vermischt in die innere Flamme bringt. Ueber Flammenreactionen s. auch Bunsen (*Ann. Pharm.* 138, 257; *J. B.* 1866, 781). Merz (*J. pr. Chem.* 80, 487; *J. B.* 1860, 611). Stolba (*J. pr. Chem.* 90, 460; *J. B.* 1863, 694). Gerland (*Chem. News* 9, 73; *J. B.* 1864, 720).

Aus den gelösten Kupferoxydsalzen wird das Kupfer metallisch gefällt: 1. Durch Phosphor. So aus schwefels. Kupferoxyd. Boeck (*Diss. de reductione metallorum*. Tubing. 1804), Grotthuss. In einem verschlossenen Gefäße ist die Lösung in einigen Tagen völlig entfärbt, kupferfrei, hält Schwefel- und Phosphorsäure, der Phosphor ist mit einer glänzenden Kupferhaut überzogen; nach mehreren Monaten findet sich zwischen dieser Haut und dem übrigen Phosphor schwarzes Phosphorkupfer. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 8, 109). Beim Kochen von Phosphor mit conc. Kupfervitriollösung wird zuerst Kupfer niedergeschlagen, welches sich dann in Phosphorkupfer (vergl. Phosphorkupfer [III, 610]) verwandelt. Böttger. S. auch krystallisches Kupfer (III, 587). — Das salpeters. Kupferoxyd muß verdünnt angewandt werden, in einer conc. Lösung entsteht eine schwarze Rinde auf dem Phosphor mit wenig metallischem Kupfer; diese verschwinden bei längerem Luftzutritt unter Bildung blauweißer Flocken von phosphors. Oxyd. Boeck. In verschlossenen Gefäßen ist die Wirkung beim salpeters. ganz wie beim schwefels. Kupferoxyd; neben sehr glänzendem Kupfer setzt sich viel Phosphorkupfer ab, welches den übrigen Phosphor

schwärzt; bei längerem Stehen wird das Kupfer matter. A. VOGEL. — Die verdünnte Lösung des essigs. Kupferoxyds wird in verschlossenen Gefäßen blasser, setzt grünweiße Flocken von phosphors. Kupferoxyd ab, und ertheilt dem Phosphor einen schwarzen, hierauf einen kupferrothen Ueberzug. A. VOGEL. — Unter Kupferchlorid erhält der Phosphor unter Fällung von viel weißem und rothweißem Kupferchlorür einen schwarzen Ueberzug. BOECK. In einer verdünnten Lösung des Kupferchlorids bedeckt sich der Phosphor mit Kupfer; in einer conc. wird er. nach vorangegangener reichlicher Fällung von weißem Kupferchlorür, durch Phosphorkupfer geschwärzt. Die Lösung wird hierbei dunkel, dann blaßgelb und hält Kupferchlorür; beim Einkochen setzt sie unter Salzsäureverlust dieses, dann unter Phosphorwasserstoffentwicklung schwarzes Phosphorkupfer ab. A. VOGEL. Hiernach scheint sie phosphorige Säure zu halten. — 2. Durch schweflige Säure, s. krystallisches Kupfer (III, 587) und ältere Beobachtungen von BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 80); VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273; 30, 39). Vergl. auch schwefligs. Kupferoxyduloxyd. — 3. Durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Wismuth. Auf salpeters. Kupfer wirkt Zink am schnellsten, hierauf folgt Blei, dann Zinn, dann Kadmium. FISCHER (*Pogg.* 8, 492). — *Zink* fällt aus den Kupfersalzen; auch wenn sie viel freie Säure halten, anfangs schwarzes zinkhaltendes Kupfer, hierauf reines, kupferrothes, weil der Niederschlag bei seiner Vergrößerung vom Zink abfällt, und für sich eine galvanische Kette bildet, aus welcher sich das Zink auflöst. WETZLAR (*Schw.* 50, 98). — Aus Kupferchlorid fällt das Zink neben Kupfer auch Kupferchlorür. FISCHER. — Auch in Weingeist gelöstes salpeters. Kupferoxyd wird durch Zink reducirt. FISCHER (*Gilb.* 72, 289). — Bei 90° schlägt das Zink aus der Lösung von 1 Th. Kupfervitriol in 3 Th. Wasser unter reichlicher Wasserstoffentwicklung neben dem Kupfer zugleich Kupferoxyd nieder. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 124). — *Kadmium* fällt aus der salpeters. Lösung schwarzes kadmiumhaltendes Kupfer und aus der salzsauren neben Kupfer auch Kupferchlorür. FISCHER. — *Zinn* fällt das schwefel-, salz- und salpeters. Kupferoxyd, nicht das neutrale essigs. Schließt man Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit Stanniol ein. so geht sie nach einiger Zeit in eine farblose Lösung von schwefels. Zinnoxydul über, welche freie Säure zu enthalten scheint, und auf dem Zinn findet sich ein theils schwarzer, theils messinggelber Niederschlag von Kupferzinn, einige glänzende Blättchen desselben setzen sich an die Wandungen ab. WETZLAR (*Schw.* 50, 99). Bei der Fällung des salpeters. Kupferoxyds fällt mit dem Kupfer zugleich Zinnoxyd nieder. FISCHER. — *Blei* fällt das salz- oder salpetersaure, nicht (schwach, FISCHER) das schwefels. Kupferoxyd. WETZLAR. Das durch Blei reducirte Kupfer ist metallglänzend. FISCHER. — *Eisen* wirkt auf möglichst neutrales wässriges salpeters. Kupferoxyd nicht ein, außer sehr langsam bei längerem Stehen an der Luft; angesäuerte Kupfersalze fällt es rasch. FISCHER (*Pogg.* 8, 492). Hält das salpeters. Kupferoxyd die geringste Menge von salpeters. Silberoxyd beigemischt, so wird das Eisen dadurch passiv und fällt kein Kupfer. WETZLAR. FISCHER (*Pogg.* 10, 604). Aus Kupfervitriollösung fällt Eisen das Kupfer rasch als kupferrothen Ueberzug, dann als dunkelbraunes pulvriges Gemenge von Kupfer und basisch-schwefels. Eisenoxyd. FISCHER. Das aus neutraler Kupfervitriollösung gefällte Kupfer ist durch Eisengehalt schwarz. Auch wenn die Kupfervitriollösung freie Säure hält, kann sich dem gefällten Kupfer Eisen beimischen. WETZLAR. Aus Kupferchlorid fällt Eisen außer Kupfer auch Kupferchlorür. FISCHER. Auch aus der weingeistigen Lösung des Kupferchlorids reducirt Eisen das Kupfer. WETZLAR. Eine Kupfervitriollösung, welche in 25000 Th. 1 Th. Kupfer hält, röthet nach 2 Stunden noch das Eisen; bei 50000 und 100000 Th. Flüssigkeit auf 1 Kupfer zeigt sich fast nichts. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 580). Die Gränze der Röthung des Eisens zeigt sich bei 1 Th. Kupfer auf 156000 Th. Lösung, wenn dieser 1 Tropfen Salpetersäure zugefügt ist. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 51). Das Eisen fällt nicht die Lösung des salpeters. Kupferoxyds in Weingeist, selbst nicht bei Zusatz von Salpetersäure; auch nicht die wässrige Lösung von weins. Kupferoxyd-Kali. WETZLAR. — *Nickel* wirkt nicht fällend auf ein fertig gebildetes Kupfersalz, aber beim Auflösen einer Legirung von Kupfer und Nickel in unzureichender Salpetersäure zeigt sich das ungelöst Gebliebene mit Kupfer bedeckt. FISCHER (*Pogg.* 11, 495). — *Wismuth* fällt salpeters. Kupferoxyd erst in der Siedhitze und sehr unvollständig; aus Kupferchlorid schlägt es Kupferchlorür mit Wismuthoxychlorür nieder. FISCHER. — Messing, Silber-

zink, Silberzinn und Silberblei reduciren nicht die Kupfersalze. Fischer (*Pogg.* 12, 504). Ueber Einwirkung von Kupfer auf eine mit Wasser überschichtete Lösung von salpeters. Kupferoxyd s. krystallisches Kupfer (III, 587). — 4. Durch organische Verbindungen. — *Rohrzucker* fällt aus Kupfervitriollösung beim Kochen metallisches Kupfer. A. Vogel. Vergl. VII, 698. *Traubenzucker* fällt erst bei längerem Kochen mit Kupfervitriollösung metallisches Kupfer. Bei Gegenwart von essigs. Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Kobalt-, Nickel- oder Manganoxydul scheidet es sofort beim Kochen Kupferoxydul ab. Reynoso (*Compt. rend.* 41, 278; *J. B.* 1855, 271). Vergl. VII, 753. — Eine sehr verdünnte Kupfervitriollösung giebt nach Zusatz von überschüssigem Kali durch Erhitzen mit Invertzucker zuerst Kupferoxydul, dann ein Gemenge von Oxydul und Metall, zuletzt reines Metall. Wird die schwefels. Lösung des Invertzuckers vorher neutralisirt, so besteht der Niederschlag nur aus Metall. Commaille (*J. Pharm.* [4], 8, 18; *J. B.* 1868, 269). S. auch Stolba. Darst. von feinvertheiltem Kupfer (III, 589). — *Holz* fällt bei längerer Berührung. Clement, Bischof. — Die wässrige Lösung des Kupferoxyds in Weinstein, stark mit Wasser verdünnt, setzt bei mäßigem Erwärmen Kupfer als zartes rothes Pulver ab; aus einer Kupferlösung, einige Tage in einem glasirten Topfe aufbewahrt, der zum Kochen von Speisen gedient hatte, setzte sich ein Netz von Kupfer ab, den Rissen in der Glasur des Topfes entsprechend. Taillefer (*Ann. Chim. Phys.* 31, 100). — 5. Aus Lösungen von Kupfersalzen wird, wenn sie mit irgend einem verbrennlichen Stoff auf 150 bis 200° erhitzt werden, das Metall vollständig reducirt. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 364). — 6. Durch überschüssiges Zinnchlorür in alkalischer Lösung. S. Kupfersuboxyd (III, 592). — 7. Durch Eisenoxydulhydrat und Eisenoxydulsalze. S. kryst. Kupfer (III, 587 u. unten). Eine gemischte Lösung von Kupferoxyd- und Eisenoxydulsalzen, mit sehr überschüssigem kohlens. Ammoniak versetzt, liefert eine gelbe Flüssigkeit, die bei längerem Stehen die Gefäßränder mit einer glänzenden Schicht von metallischem Kupfer bekleidet. E. Braun (*Zeitschr. Chem.* 1867, 568 u. 623; *J. B.* 1867, 302). Aus einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd, die mit Weinsäure oder Citronsäure und überschüssigem kaustischem oder kohlens. Natron versetzt ist, fällt überschüssiger Eisenvitriol alles Kupfer theils metallisch, theils als Oxydul. Bei Huminsubstanz statt der Weinsäure bleibt ein großer Theil des Kupferoxyds in Lösung. Auch in einem Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol mit Kalkhydrat bildet sich ein brauner Niederschlag, welcher u. a. Kupferoxydul und metallisches Kupfer hält. Weith (*J. B.* 1867, 302). S auch unten.

Bei Gegenwart von überschüssigem Kali oder Natron werden die Kupferoxydsalze durch arsenige Säure in der Wärme zersetzt, so daß Kupferoxydul abgeschieden und arsens. Kali gebildet wird. Bei Anwendung von Ammoniak wird nur ein Theil des Oxyds als Oxydul gefällt, das andere bleibt mit blauer Farbe im Ammoniak gelöst, erst bei Zusatz von Kali oder Natron erfolgt Entfärbung. Kohlens. Kali oder Natron, so wie Aetzkalk bilden mit Kupferoxydsalzen und arseniger Säure kein Oxydul. Bonnet (*Pogg.* 37, 300). — Wässriges Zinnchlorür fällt aus den Kupferoxydsalzen weißes krystallisches Kupferchlorür. — Vermischt man kohlens. alkalische Kupferoxydlösungen und kohlens. alkalische Zinnoxydullösungen (beide mittelst Weinsäure und kohlens. Kali oder Natron dargestellt), so entsteht unter allen Umständen eine Ausscheidung von Kupferoxydul mit wechselnden Mengen von Zinnoxydul und -Oxyd. Bei Anwendung ätzender alkalischer Lösungen (wie die kohlensauren, aber mit Aetzalkali dargestellt) ist die Erscheinung bei überschüssiger Kupferlösung dieselbe; bei überschüssiger Zinnlösung entsteht in der Hitze eine schwarze Verbindung von Kupferoxydul, Zinnoxydul und Zinnsäure [siehe unten Kupfer und Zinn]. Lenssen (*J. pr. Chem.* 79, 90; *J. B.* 1860, 182). Vergl. Kupfersuboxyd (III, 592). Nach Lenssen (*J. pr. Chem.* 82, 303) wird eine ammoniakalische Kupferoxydlösung durch Zinnchlorür nicht reducirt, nach Kessler u. Löwenthal (*Zeitschr. Chem.* 1864, 602; *J. B.* 1864, 277) findet bei Luftabschluß Reduction statt, um so langsamer, je geringer der Ueberschuß an Zinnchlorür. — Auch Eisenoxydul vermag Kupferoxydsalze zu reduciren.

Aus einer Lösung, die Eisenoxydul- und Kupferoxydsalz zu gleichen Atomen hält, geht bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, bis auf Spuren alles Kupfer als Oxydul in Lösung, während Eisenoxydhydrat abgeschieden wird. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320). S. auch krystallisches Kupfer (III, 587), krystallisches Kupferoxydul (III, 594) und Reduction der Kupfersalze zu Metall (7), (III, 601). — Eine stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupferchlorid wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter reichlicher Schwefelabscheidung farblos und hält dann Kupferchlorür. MARTIN (*J. pr. Chem.* 67, 371; *J. B.* 1856, 721). — Auch Zunder reducirt aus manchen Kupferoxydsalzen Oxydul. — Bei Gegenwart vieler organischer Substanzen wird aus Kupferoxydlösungen besonders beim Kochen Oxydul geschieden. In neutralen Lösungen erfolgt die Reduction langsam und unvollständig, und das Oxydul wird theilweise zu Metall. Vergl. oben. Vollständig und schnell erfolgt die Reduction zu Oxydul bei Gegenwart von Kali oder Natronhydrat. Beim Kochen von Traubenzucker mit wässrigem essigs. Kupferoxyd fällt Kupferoxydul, beim Kochen mit Kupferchlorid Kupferchlorür nieder. A. VOGEL. Traubenzucker, nicht aber Milchzucker scheidet beim Kochen auch dann Kupferoxydul aus einer Lösung von essigs. Kupferoxyd, wenn sie etwas freie Essigsäure hält. BARFOED (*De organ. Stoffers qual. Analyse,* Kopenhagen 1870, 174 u. 179). Aus Kupferchlorid und sehr überschüssigem essigs. Natron scheidet Traubenzucker beim Kochen Kupferoxydul. Essigs. Natron und viele andere essigs. Salze erzeugen mit überschüssigem Kupferchlorid beim Kochen einen Niederschlag, welcher die reducirende Wirkung des Traubenzuckers verhindert. (Vergl. CASSELMANN beim Kupferoxychlorid.) Aus schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd scheidet sich beim Kochen mit Traubenzucker Kupferoxydul ab, wenn ein essigs. Salz zugegen ist. REYNOSO (*Compt. rend.* 41, 278; *J. B.* 1855, 271). — Wird die ammoniakalische Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Carbolsäure, dann mit Wasserstoffhyperoxyd vermischt, so scheidet sich Kupferoxydul ab. PARNELL (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 356; *J. B.* 1868, 147).

Phosphorwasserstoffgas schlägt aus Kupfervitriollösung langsam Phosphorkupfer (III, 611) nieder. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus neutralen und sauren Kupferoxydsalzen schwarzes, aus sehr verdünnten Lösungen braunes Kupfersulfid. Dasselbe ist in überschüssigem Schwefelammonium nicht oder nur äußerst wenig löslich, H. ROSE, jedoch bei Gegenwart von Schwefelmetallen, die in Schwefelammonium löslich sind, kann bisweilen auch Schwefelkupfer gelöst werden. FINKENER. — Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem essigs. Kupferoxyd in 10000 Th. Wasser und 2500 Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff noch deutlich getrübt, die in 15000 Wasser und 7500 Salzsäure schwach, die in 40000 Wasser und 20000 Salzsäure nicht mehr. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133). Eine 26,2-procentige Salzsäure behielt nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 12,64 Proc., eine 19-procentige dagegen nur 3,35 Proc. des des Gehalts an Chlorkupfer in Lösung, obgleich die relative Menge an wasserfreier Salzsäure und Metall bei beiden Versuchen gleich war. MARTIN (*J. pr. Chem.* 67, 371; *J. B.* 1856, 721). — Mit Kupferlösung getränktes Papier, völlig getrocknet, schwärzt sich nicht in trocknem Schwefelwasserstoff, und absoluter Weingeist, welcher 6 Maß Schwefelwasserstoff absorbirt hat, wirkt nicht auf trockne Kupfersalze. PARNELL (*J. pr. Chem.* 26, 190). — Aus schwefels. Kupferoxyd schlagen gewässertes Schwefelmangan, Schwefelkobalt oder Schwefelnickel das Kupfer als Schwefelkupfer nieder. ANTHON. Frisch gefälltes Schwefelzink bräunt sich unter Abscheidung von Schwefelkupfer in einer nur 1/1000 Metall haltenden ammoniakalischen Kupferlösung. KÜNZEL (*J. pr. Chem.* 88, 486; *J. B.* 1863, 693). — Eine Kupferlösung, mit unterschwefligs. Alkali gekocht, setzt schwarzes Schwefelkupfer ab, unter Bildung von Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 241). Eine Kupfervitriollösung entfärbt sich sogleich mit unterschwefligs. Natron, und setzt dann beim Zufügen von Salzsäure bald alles Kupfer als rothbraunes Schwefelkupfer ab. HIMLY

(*Ann. Pharm.* 43, 151). Vergl. unterschwefligsaures Kupferoxydul und unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron. — Jodkalium fällt aus Kupferoxydsalzen weißes Kupferjodür unter brauner Färbung der Flüssigkeit durch freigewordenes Jod; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuß von Jodkalium.

Kali oder Natron fällen voluminöses blaues Kupferoxydhydrat, in Ammoniak vollständig löslich. Beim Kochen mit wenig überschüssigem Kali oder Natron wird der Niederschlag unter Wasserverlust schwarz, und ist jetzt in Ammoniak unlöslich. Mit nicht zur völligen Zersetzung hinreichendem Alkali gekocht geben die Kupferoxydsalze einen hellgrünlichen oder bläulichen (keinen schwarzen) Niederschlag von basischem Salz. Bei sehr überschüssigem Kali löst sich das gefällte Oxydhydrat ganz mit blauer Farbe. Die Auflösung wird beim Kochen nicht (erst nach der Verdünnung mit Wasser, H. Rose) getrübt. Chodnew (*J. pr. Chem.* 38, 217). Völker (*Ann. Pharm.* 59, 54). Neutralisirt man die blaue Lösung mit Essigsäure, so scheidet sie schwarzes Kupferoxyd ab. Löw (*Anal. Zeitschr.* 9, 463). Vergl. Kupfer und Kalium, und Natrium. Auch wenn man die blaue Lösung mehrere Wochen der Luft aussetzt, fällt allmählich alles Kupfer als schwarzes Oxyd nieder. H. Rose. — Bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure färbt sich ein Kupferoxydsalz durch Zusatz von überschüssigem Kali oder Natron blau; es wird aber, selbst beim Kochen, keine Fällung hervorgebracht. — Ammoniak giebt in geringer Menge ein grünliches basisches Salz, in überschüssigem Ammoniak mit dunkelblauer Farbe löslich. Eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Kupferlösung färbt sich mit Ammoniak noch deutlich blau. — Gesättigt-kohlens. Kali oder Natron fällen in des Kälte voluminöses blaues basisch-kohlens. Salz, beim Auswaschen mit kaltem Wasser dichter und grün werdend. Beim Erhitzen des Gemisches wird der Niederschlag unter theilweisem Entweichen der Kohlensäure schwarz und bleibt auch jetzt in Ammoniak löslich. Aus sehr verdünnter Lösung (weniger als 1 g. in 1 l.) fällt so beim Kochen alles Kupfer als dunkelbrauner, feinkörniger, alkalifreier Niederschlag. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 44, 213; *Chem. Centr.* 1870, 61). Halbgesättigt-kohlens. Kali oder Natron fällen voluminöses blaues basisch-kohlens. Salz, im Ueberschuß des Fällungsmittels mit hellbläulicher Farbe löslich. Kohlens. Ammoniak fällt wenig hellgrünliches basisches Salz, im überschüssigen Fällungsmittel mit dunkelblauer Farbe löslich. — Kohlens. Baryt fällt aus neutralen Kupfersalzen schon in der Kälte das meiste Kupfer als basisch-kohlens. Oxyd; durch Kochen wird der Niederschlag schwarz und die Fällung vollständig. H. Rose. Nach Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 240) fällen kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia die Kupferoxydsalze nicht in der Kälte, aber völlig über 60°. — Phosphors. Natron fällt grünweißes (bläulich weißes, H. Rose) phosphors. Kupferoxyd, chroms. Kali rothbraunes chroms. Kupferoxyd.

Oxalsäure fällt pulvriges blaugrünweißes oxals. Kupferoxyd. Auch aus verdünnten, überschüssige Säure haltenden Flüssigkeiten, Wackenroder, in Weingeist vollständig unlöslich. Gibbs. Ueberschüssiges gesättigt-oxals. Kali fällt blaues oxals. Kupferoxydkali. — Cyankalium fällt braungelbes gewässertes Kupfercyanid, welches allmählich unter Cyanentwicklung in zeisiggrünes gewässertes Kupfercyanürcyanid übergeht, Wöhler, Gmelin (IV, 402), sich beim Erhitzen der Flüssigkeit gelb, dann weiß färbt und sich in überschüssigem Cyankalium zu Halb-Cyankupferkalium (IV, 403) auflöst. S. auch *Suppl.* 60 und 63, ferner Lallemand (*Compt. rend.* 58, 750; *J. B.* 1864, 306). Aus dieser Lö-

sung fällt Schwefelammonium kein Schwefelkupfer. Die blauen ammoniakalischen Kupferlösungen werden durch Cyankalium entfärbt. Aus einer mit schwefliger Säure versetzten Kupferoxydsalzlösung fällen Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure alles Kupfer als Cyanür, Schwefelcyankalium fällt aus solcher Lösung alles Kupfer als weißes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Halb-Schwefelcyankupfer (IV, 472). — Ferrocyankalium giebt mit concentrirten Lösungen dunkelbraunrothes, gallertartiges Ferrocyankupfer, in Salzsäure unlöslich, durch Ammoniak zersetzbar, aber nicht löslich; mit verdünnteren einen dunkel purpurnen Niederschlag; mit äußerst verdünnten eine röthliche Färbung. Ferridcyankalium fällt gelbgrünes Ferridcyankupfer, in Salzsäure unlöslich. — Conc. Kupferlösungen färben die Guajaktinctur (aus 1 Th. Guajakharz und 4 Weingeist) sogleich blau, dann grün, verdünnte erst bei Zusatz von etwas Blausäure. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 404). S. auch SCHÖNBEIN (*N. Rep. Pharm.* 18, 356; *J. B.* 1868, 865); EKMANN (*Upsala Läkareför. Förhandl.* 4, 213; *J. B.* 1861, 923).

In Wasser unlösliche Kupferoxydsalze lösen sich in Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, oder theilen diesen wenigstens Kupferoxyd mit. Viele unlösliche Kupferoxydsalze sind in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

E. *Kupfersäure.* Cu^2O^3. — Nicht für sich bekannt. S. besonders kupfersauren Kalk.

F. *Kupferhyperoxyd.* CuO^2. — *Gewässertes.* — 1. Man schüttelt Kupferoxydhydrat mit sehr überschüssigem, sehr verdünntem Wasserstoffhyperoxyd bei 0°, THENARD; nur bei Gegenwart einer Spur Eisenvitriol tritt der Vorgang ein. W. SCHMID (*J. pr. Chem.* 98, 136; *J. B.* 1866, 259). — 2. Man mischt salpeters. Kupferoxyd mit überschüssigem wässrigem Wasserstoffhyperoxyd und schlägt das Kupferhyperoxyd bei 0° durch nicht zu viel Kali nieder. Das Hyperoxyd ist mit kaltem Wasser zu waschen, zwischen Papier zu pressen und im Vacuum zu trocknen. THÉNARD. — 3. Man schüttelt eine stark verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit überschüssigem gefälltem Manganhyperoxydhydrat in der Kälte, wobei allmählich alles Kupfer als Hyperoxyd abgeschieden wird. $Cu.O^2.SO^2 + MnO^2 = Mn.O^2.SO^2 + CuO^2$. Bleihyperoxyd verhält sich ähnlich. W. SCHMID. — 4. Bei Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ($4NH^3,CuO,SO^3,H^2O$) entwickelt sich lebhaft Sauerstoff; es fällt olivengrünes Kupferhyperoxyd nieder, welches an der Luft unter bedeutender Volumabnahme zur braungrünen Masse eintrocknet. [$2(4NH^3,CuO,SO^3) + 8H^2O^2 = 2(NH^4)^2.O^2.SO^2 + 2(CuO^2,H^2O) + 4NH^3 + 4H^2O + 6\,O$? WELTZIEN giebt die jedenfalls fehlerhafte Gleichung: $2(2NH^3,CuO,SO^3) + 8H^2O^2 = 2(NH^4)^2.O^2.SO^2 + 2(CuO^2,H^2O) + 4H^2O + 6\,O$. S. M. J.] WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 140, 207; *J. B.* 1866, 258) — Gelbbraun (bei Verunreinigung mit Oxydhydrat olivengrün), geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; entwickelt noch unter 100° Sauerstoff und wird zu Oxyd; feucht zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Stunden, besonders bei Gegenwart von conc. Kali. Unlöslich in Wasser, bildet mit Säuren Kupferoxydsalze und Wasserstoffhyperoxyd. THENARD. Verdünnte Salzsäure bildet gleichzeitig etwas freien Sauerstoff; bei Gegenwart von Quecksilber wird neben Quecksilberchlorür sehr wenig Sauerstoff, bei Gegenwart von Gold Goldchlorid, bei Gegenwart von Kupfer Kupferchlorid gebildet. WELTZIEN.

	Neben Schwefelsäure.		Swiontkowsky.
CuO	79,5	70,04	71,28
O	16	14,10	
H^2O	18	15,86	16,80
CuO^2,H^2O	113,5	100,00	

Das von Swiontkowsky (bei Weltzien) untersuchte Hyperoxyd hielt noch 12,3 Proc. Kieselsäure (vom Bariumhyperoxyd herrührend), welche in Abzug gebracht sind. Auch nach Thenard hält das Hyperoxyd fast zweimal so viel Sauerstoff als das Oxyd.

Kupfer und Wasserstoff.

Wasserstoffkupfer. — 1. Wässrige Lösungen von Kupfervitriol und unterphosphoriger Säure, höchstens bis zu 70° erwärmt, erzeugen beim Vermischen einen gelben, sich bald rothbraun färbenden Niederschlag, welcher beim Erhitzen 1,22 Proc. Wasserstoff entwickelt, sich im Chlorgase entflammt und in Salzsäure unter Entwicklung der doppelten Menge Wasserstoff als Kupferchlorür auflöst. Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 18, 102). — 2. Wasserstoffschwefligsaures Natron fällt aus Kupfervitriol sogleich Wasserstoffkupfer, wasserstoffschwefligs. Zinkoxyd ebenfalls, oder, bei Ueberschuß von Kupfervitriol, ein Gemenge von Wasserstoffkupfer und Metall. Schützenberger (*Compt. rend.* 69, 196). Durch Elektrolyse einer verdünnten, etwas angesäuerten Kupfervitriollösung erhielt Poggendorff (*Pogg.* 75, 337; *J. B.* 1847 u. 1848, 394) am —Pol einen schwarzbraunen Niederschlag ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung. Dieser entwickelte beim Oeffnen der Kette zuweilen ziemlich plötzlich Wasserstoff, ohne seine Farbe zu verändern.

			Wurtz.
2 Cu	137	98,56	98,78
2 H	2	1,44	1,22
Cu^2H^2	139	100,00	100,00

Kupfer und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Kupfer.* — Wird erhalten durch mehrstündiges Glühen mit Kienruß geschichteten Kupferblechs, worauf die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert wird. Hierbei nimmt das Kupfer höchstens 0,2 Proc. Kohlenstoff auf. Karsten (*Schw.* 66, 395). — Das Kohlenstoff haltende Kupfer ist blaßgelbroth, stark metallglänzend, zeigt auf der Oberfläche ein gestricktes Gefüge, nach dem Schmelzen einen stark glänzenden gelbrothen grobfaserigen und hakigen, nach dem Schmieden einen gelbrothen sehnigen Bruch. Es ist in der Kälte ductil, aber bei schwachem Rothglühen zerfällt es unter dem Hammer und schon bei 0,05 Proc. Kohle ist es in der Glühhitze schieferig. Beim Schmelzen an der Luft, besonders bei wiederholtem Umrühren, verliert das Kupfer leicht seinen Kohlenstoff. Karsten.

Der pomeranzengelbe Niederschlag, welchen kohlens. Natron mit der Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure erzeugt, und welcher beim Auswaschen mit kaltem Wasser ziegelroth wird, ist Kupferoxydulhydrat, frei von Kohlensäure. Gmelin. Vergl. III, 595.

B. *Kohlensaures Kupferoxyd.* — a. *Basisches.* — *α* $8CuO,CO^2,5H^2O$. — Salz *ε*, *ββ* wird beim Einwirken von gesättigt-kohlens. Natron theilweise zu einem braunen Pulver von dieser Zusammensetzung. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 75; *J. B.* 1851, 311). Vergl. *β*. — *β*. $6CuO,CO^2$. — Kupfervitriol, zu stark überschüssigem $^2/_3$ gesättigt-kohlens. Natron gesetzt, scheidet beim Kochen Salz *ε* *ββ* ab. Nach sehr langem Sieden giebt das Filtrat

auf Zusatz von Kupfervitriol einen schwarzen Niederschlag von β, welcher erst bei sehr langem Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit, rasch aber beim Kochen mit reinem Wasser zu reinem Kupferoxyd wird. Auch Salz ε, ββ (künstlicher oder gepulverter Malachit) zeigt sich nach einigem Kochen mit Sodalösung in β verwandelt. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 70; *J. B.* 1860, 194.

		a.		DEVILLE.
8 CuO		636	82,60	82,0
CO^2		44	5,71	5,8
5 H^2O		90	11,69	12,2
$8CuO,CO^2,5H^2O$		770	100,00	100,0

γ. $3CuO,CO^2,2H^2O$. — Die Lösung des gefällten kohlens. Kupferoxyds (ε, ββ) in kohlens. Ammoniak scheidet beim Verdünnen mit viel Wasser ein blaues Salz aus, das bei 110° spangrün wird. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 10, 119). — δ. $5CuO,2CO^2,6H^2O$. — Das krystallische Salz $Na^2.O^2.CO$, $Cu.O^2.CO,3H^2O$ verliert, mit Wasser übergossen, Kohlensäure und kohlens. Natron und wird zu 41,8 Proc. mattgrünem kohlensaurem Kupferoxyd (Rechn. für obige Formel = 41,94). STRUVE.

	γ bei 110°.		FAVRE. Mittel.
3 CuO	238,5	74,88	75,33
CO^2	44	13,81	
2 H^2O	36	11,31	11,87
$3CuO,CO^2,2H^2O$	318,5	100,00	

	δ.		STRUVE.
5 CuO	397,5	66,96	66,88
2 CO^2	88	14,83	
6 H^2O	108	18,21	18,41
$5CuO,2CO^2,6H^2O$	593,5	100,00	

Das Salz γ scheint, bei 50 bis 60° getrocknet, noch 1 At. Wasser zu halten. Gef. im Mittel 69,87 Proc. CuO, 12,8 CO^2 (Rechn. für $3CuO.CO^2$, $3H^2O$ = 70,88 u. 13,08). FAVRE.

ε. $2CuO,CO^2$. — *aa. Wasserfreies.* — Kommt nach THOMSON (*Outlines of Mineral.*, London 1836, 1, 601) als *Mysorin* vor, welcher 60,75 Proc. Kupferoxyd, 16,70 Kohlensäure, 19,50 Eisenoxyd und 2,10 Kieselerde enthält. Künstlich scheint diese Verbindung nicht erhalten zu werden. Zwar soll nach COLIN u. TAILLEFER (*Ann. Chim. Phys.* 12, 62) die gewässerte Verbindung bei behutsamem Erhitzen für sich oder beim Kochen unter Wasser in die trockne Verbindung übergehen, welche ein braunes Pulver darstelle. Aber weder GAY-LUSSAC, noch ROSE und FIELD bestätigen diese Angabe. Nach Ersterem (*Ann. Chim. Phys.* 37, 335) wird die gewässerte Verbindung bei kürzerem Kochen mit Wasser schwarz und verliert einen Theil, bei längerem Kochen verliert sie alle Kohlensäure. So verhalten sich nach H. ROSE und FIELD sowohl die gewässerte Verbindung (ε. ββ) wie gepulverter Malachit, während BRUNNER selbst bei fünftägigem Kochen nicht alle Kohlensäure austreiben konnte. Nach FIELD wirkt siedende Chlornatriumlösung nicht. Ueber die Einwirkung von siedender Sodalösung s. β.

ββ. $2CuO,CO^2,H^2O$. — Findet sich als *Malachit.* — 1. Entsteht bei Berührung des Kupfers mit Wasser und Luft als *Kupferrost* oder sogenannter *Grünspan;* beim Aussetzen des feuchten Kupferoxydhydrats an die Luft, und schneller, wenn man durch das in Wasser vertheilte Hydrat Kohlensäure leitet, wobei das Volum abnimmt. — 2. Beim kalten Fällen eines Kupferoxydsalzes durch kohlens. Kali oder Natron entsteht anfangs unter Kohlensäureentwicklung ein grünblauer Niederschlag, welcher allmählich beim Auswaschen oder Stehen, sogleich beim Erwärmen in das grüne Salz ε, ββ übergeht, welches dicht und körnig ist. So erhält man nach H. ROSE (*Pogg.* 84, 466; *J. B.* 1851, 305) das Salz ε ββ aus kalten, verdünnten oder conc. Lösungen von gleichen Atomen Kupfervitriol und gesättigt-kohlensaurem Natron oder Kali, auch aus Kupfervitriol und gesättigt-kohlens. Kali zu gleichen

Atomen in heißer conc. Lösung. Letzteres Salz wird bei der Fällung nicht schwarz. Dagegen geben verdünnte oder conc. Lösungen von gleichen Atomen Kupfervitriol und gesättigt-kohlens. Natron in der Hitze einen Niederschlag, der sogleich schwarz wird und 11 bis 12 Proc. Schwefelsäure hält. Auch das aus verdünnten heißen Lösungen von Kupfervitriol und kohlens. Kali erhaltene Salz wird allmählich schwarz und hält etwa 10 Proc. Schwefelsäure. Das aus Kupfervitriol und überschüssigem halb-gesättigt-kohlens. Natron kalt gefällte hält (nur ausgepreßt) reichlich Alkali und bleibt blau. Das aus Kupfervitriol und gleichen At. halb-gesättigt-kohlens. Natron in der Kälte gebildete wird beim Auswaschen dicht und grün, hält aber Schwefelsäure. Durch Waschen mit heißem Wasser wird das Salz lebhafter grün. *Mineralgrün.* — 3. Nach Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 154; *J. B.* 1851, 367) erhält man dasselbe Salz ε, $\beta\beta$ durch Zersetzen eines löslichen Kupfersalzes mit gesättigt- oder halb-gesättigt-kohlensaurem Natron oder des Kupferchlorids durch kohlens. Kalk bei 150 bis 225° in zugeschmolzenen Röhren. — 4. Krystallisch wird es erhalten, indem man ein Stück porösen Kalkstein in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 12 bis 15° B. legt, wodurch dasselbe sich mit basisch-salpeters. Kupferoxyd bedeckt, und es dann in eine Lösung von halb-gesättigt-kohlens. Natron von 5 bis 6° B. bringt. In einigen Tagen bilden sich Malachitkrystalle. Becquerel (*Compt. rend.* 34, 573; *J. B.* 1852, 8). — Spangrünes Pulver, nicht in Wasser, mit blauer Farbe in Ammoniaksalzen löslich. — Das durch kohlens. Kali heiß gefällte Salz verändert sich nicht bei 150°; bei 200° verliert das Salz alle Kohlensäure, hält aber noch 3,45 Proc. Wasser; selbst bei 300° hält es 0,63 Proc. Wasser. H. Rose. Der *Malachit* krystallisirt monoklinisch, selten in deutlichen Krystallen, in denen dann die Zone der Hauptaxe vorherrscht. Die einfachsten Formen setzen sich aus ∞P, ∞P∞, 0P zusammen; außerdem sind beobachtet: ∞P∞̀, —P∞, —7/4P∞, 1/2P∞, 1/3P∞, 1/4P∞ und die Hemipyramiden 1/2P, 1/2P2, 3/4P3. — ∞P : ∞P = 104°28'; ∞P∞ : —P∞ = 118°15'; ∞P : 1/2P = 107°. Die Krystalle meistens Zwillinge nach ∞P∞ und zwar Berührungs- oder (seltener) Durchkreuzungszwillinge. Zepharovich (*Wien. Akad. Ber.* 51, 112). Mehr oder weniger weichen davon die Messungen Hessenberg's (*Abhandl. d. Senckenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankf. a. M.* 3, 285; *J. B.* 1860, 789) und v. Lang's (*Phil. Mag.* [4] 25, 432; 28, 502; *J. B.* 1863, 835; 1864, 861) ab. Auch faserig, dicht oder erdig. Smaragdgrün bis grasgrün. Durchscheinend bis undurchsichtig. Spec. Gew. 3,7 bis 4,0; Härte 3,5 bis 4. Der Malachit fängt erst bei 220° an sich langsam zu zersetzen. Der bis 300° erhitzte hält noch 1,12 Proc. Wasser. H. Rose.

			Weber.				
	Bei 100°.		a.	b.	c.	d.	e.
2 CuO	159	71,95	71,27	70,90	70,61	71,08	71,64
CO^2	44	19,91	18,83	19,46	18,48	18,51	18,81
H^2O	18	8,14	9,90	9,64	10,91	10,41	9,55
$2CuO,CO^2,H^2O$	221	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Brunner (2). Mittel.	Berzelius. (2)	Sénarmont. (3)	Struve.	J. L. Smith. Mal. v. Phenixville.
2 CuO	70,91	71,70	71,75	70,23	71,46
CO^2		19,73	19,35	19,14	19,09
H^2O	8,91	8,57	7,85	10,63	9,02
					Eisenoxyd 0,12
		100,00	98,95	100,00	99,69

Das von Brunner (*Inst.* 1844, 215) analysirte Salz war durch Fällen mit kaltem kohlensaurem Natron und Erwärmen des Niederschlags mit Wasser, jedoch nicht zum Kochen dargestellt. Weber's (bei H. Rose) Salze waren in der Kälte mit kohlens. Natron (a conc., b verdünnt) oder Kali (c conc., d verdünnt) oder in heißer conc. Lösung (e) mit kohlens. Kali erhalten. Struve's (*Verh. der Russ. min. Ges. zu St. Petersb.* 1850 u. 1851, 100; *J. B.* 1851, 367) Salz wurde durch Eintragen von kalt

gefälltem Salz in eine heiße verdünnte Lösung von gesättigt- oder halb-gesättigt-kohlens. Natron dargestellt. STRUVE giebt die Formel $6CuO,3CO^2,4H^2O$. Nach Ihm verliert das Salz bei 100° 1 At. Wasser. — SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 20, 249). Diese und andere Analysen von Malachit auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 713.

γγ. $2CuO,CO^2,2H^2O$. — 1. Der blaue Niederschlag, welchen kohlens. Kali oder Natron in der Kälte in Kupferoxydlösungen hervorbringt, wird mit Wasser von unter 10° gewaschen, gepreßt und bei 20 bis 30° getrocknet. BRUNNER. Schon nach COLIN u. TAILLEFER (*Ann. Chim. Phys.* 12, 62) beruht die Umwandlung dieses Niederschlags in Salz *ββ* nur auf Wasserverlust. Nach H. ROSE ist die Veränderung darin zu suchen, daß das blaue Salz Alkali hält. Vergl. *ββ*. — 2. Die Flüssigkeit, aus welcher sich krystallisches Salz $2NH^3,CuO,CO^2$ abgeschieden hat, setzt an der Luft eine bläulichgrüne Krystallkruste dieses Salzes ab. FAVRE.

	Bei 20 bis 30°.		BRUNNER (1). Mittel.	FAVRE (2). Mittel.
2 CuO	159	66,53	65,37	66,37
CO^2	44	18,41	16,99	
2 H^2O	36	15,06		14,96
$2CuO,CO^2,2H^2O$	239	100,00		

Nach FAVRE hält die nach (1) dargestellte Verbindung an der Luft, dann bei 50 bis 60° getrocknet, noch 3 At. H^2O (gef. 62,48 CuO; Rechn. 61,87), bei 110° getrocknet noch $2H^2O$. Hier muß jedenfalls ein Irrthum obwalten. S. M. J.

ζ. $3CuO,2CO^2,H^2O$. — Findet sich als *Azurit*. — Man schließt krystallisirtes salpeters. Kupferoxyd mit überschüssigen Kreidestücken, einem kleinen Quecksilbermanometer und Wasser in eine etwas weite starke Glasröhre ein, wo unter dem 3 bis 4 Atmosphären betragendem Druck der frei werdenden Kohlensäure die Kreide sich bei gewöhnlicher Temperatur zuerst mit dreibasisch-salpeters. Salz überzieht, das dann allmählich in krystallische Warzen von Azurit übergeht. Der kohlens. Kalk läßt sich nicht durch kohlens. Alkalien ersetzen. DEBRAY (*Compt. rend.* 49, 218; *J. B.* 1859, 215). Soll nach einem geheim gehaltenen Verfahren künstlich als *Bleu verditre* dargestellt werden. PHILLIPS (*Ann. Chim. Phys.* 7, 44; mit Analyse des Products). — Der *Azurit* krystallisirt monoklinisch, von tafelartigem oder kurzprismatischem Habitus durch Vorwalten von 0P. Beobachtet sind 0P, die Prismen ∞P, ∞P2, $\infty P^3/_2$, $\infty P\grave{2}$; die Pinakoide ∞P∞, $\infty P\grave{\infty}$; die Orthodomen P∞, 2P∞, $-{}^1/_2$P∞, —P∞, —2P∞; die Klinodomen $^1/_8P\grave{\infty}$, $^1/_6P\grave{\infty}$, $^2/_5P\grave{\infty}$, $^1/_2P\grave{\infty}$, $^2/_3P\grave{\infty}$, $2P\grave{\infty}$, $3P\grave{\infty}$; die Hemipyramiden $^2/_3$P, P, 2P, —P, —2P, 2P2, 4P4, $^2/_5P\grave{2}$, $^4/_5P\grave{2}$, $^4/_3P\grave{2}$, $4P\grave{2}$, $-2P\grave{2}$, $-^4/_3P\grave{2}$, $^3/_4P\grave{3}$. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 99°32′; 0P : $P\grave{\infty}$ = 138°41′; 0P : ∞P = 91°48′; 0P : ∞P∞ = 92°21′; 0P : P∞ = 132°43′; 0P : P = 125°8′; 0P : 2P = 108°35′; 0P : —P = 127°28′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 116°7′; —P : —P (ebenso) = 118°16′. Spaltbar ziemlich deutlich nach $2P\grave{\infty}$, weniger vollkommen nach ∞P∞, in Spuren nach ∞P. Auch krystallisch derb, dicht und erdig. Lasurblau, diamant- bis glasglänzend; durchsichtig bis halb-durchscheinend. Spec. Gew. 3,5 bis 3,88; Härte 3,5 bis 4,25. Analysen: KLAPROTH (*Beitr.* 4, 31), PHILLIPS (*J. Roy. Inst.* 4, 276), VAUQUELIN (*Ann. du Mus.* 20, 1), J. L. SMITH (*Sill. Am. J.* [2] 20, 250); diese auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 716; ferner CHURCH (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 24; *J. B.* 1869, 1247). — Der Azurit entläßt bei 200° weder Kohlensäure noch Wasser, und wird erst bei 300° zu (etwas wasserhaltendem) Kupferoxyd. In Wasser von 80° verändert er sich nicht; beim Kochen verliert er allmählich Kohlensäure und wird zu braunschwarzem Kupferoxydhydrat. H. ROSE. Er löst sich in einer heißen conc. Lösung von halb-gesättigtem kohlens. Natron. Die Flüssigkeit liefert bei längerem Kochen eine grünen Niederschlag von der Zusammensetzung des Malachits. FIELD.

b. *Saures.* — Salz a, ε, ββ löst sich etwas in wässriger Kohlensäure. 30720 Th. der Flüssigkeit halten 1 Th. Kupferoxyd. Eisen und Ferrocyankalium geben die gewöhnlichen Reactionen. Jahn (*Ann. Pharm.* 28, 111). — Die unter 4 bis 6 Atmosphären Druck bereitete grünliche kohlens. Lösung der basischen Salze hält in 4690 Th. 1 Th. neutrales Salz und giebt beim Kochen amorphes basisches Salz. Der von kohlens. Wasser nicht gelöste Antheil des basischen Salzes bleibt als krystallisches Pulver (Malachit) zurück. R. Wagner (*Anal. Zeitschr.* 6, 167; *J. B.* 1867, 136).

Kupfer und Bor.

A. *Borsaures Kupferoxydul.* — Das geschmolzene zweifach-bors. Kupferoxydul wird durch rasches Abkühlen citrongelb, langsam erkaltet ist es orange. Das dreifach-saure Salz wird bei rascher Abkühlung in den äußeren Schichten dunkel, in dem langsamer erkalteten inneren Theil orangegelb. Le Roux (*Compt. rend.* 64, 126; *J. B.* 1867, 137).

B. *Borsaures Kupferoxyd.* — *Basische Salze.* — Gleiche Atomgewichte Kupfervitriol und einfach-bors. Natron geben in kalten und conc. Lösungen einen Niederschlag von $9CuO,5B^2O^3,9H^2O$, der mit kaltem Wasser gewaschen zu $3CuO,B^2O^3,3H^2O$ wird. Aus heißen conc. Lösungen fällt $11CuO,5B^2O^3,11H^2O$, mit heißem Wasser gewaschen zu $11CuO,4B^2O^3,11H^2O$ werdend. — Kalte conc. Lösungen von Kupfervitriol und Borax geben einen Niederschlag von $33CuO,20B^2O^3,33H^2O$, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser zu $2CuO,B^2O^3,2H^2O$ wird. In heißen conc. Lösungen bildet sich $2CuO,B^2O^3,H^2O$, das mit kaltem Wasser gewaschen zu $4CuO,B^2O^3,3H^2O$ wird. Kalte verdünnte Lösungen geben $5CuO,2B^2O^3,5H^2O$; bei Anwendung heißer verdünnter Lösungen ist der ausgewaschene Niederschlag $11CuO,B^2O^3,9H^2O$. Durch fortgesetztes Kochen kann dem Niederschlage alle Borsäure entzogen werden, so daß $10CuO,3H^2O$ bleibt. — Alle nicht ausgewaschenen, nur gepreßten Niederschläge halten schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd, die ausgewaschenen noch letzteres. H. Rose (*Pogg.* 87, 587; *J. B.* 1852, 315). Vermischt man Kupfervitriol in kalter wässriger Lösung mit 1/2 Th. Borax und erwärmt, so fällt basisch-schwefels. Kupferoxyd nieder, welches nach dem Waschen mit warmem Wasser borsäurefrei und dadurch gebildet ist, daß das Natron des bors. Salzes einen Theil der Schwefelsäure fortnahm. Das noch kupferhaltige Filtrat in heiße überschüssige Boraxlösung getropft, setzt erst beim Erkalten blaues bors. Kupferoxyd ab, welches in einem Falle $5CuO,B^2O^3,12H^2O$ hielt. Pasternack (*Ann. Pharm.* 151, 227). S. auch Tünnermann (*Kastn. Arch.* 20, 18). — Auf Zusatz von Borax zu heißer Kupfervitriollösung erhielt Laurent (*Compt. chim.* 1850, 33; *J. B.* 1850, 257) einen grünen Niederschlag, bei 100° getrocknet $4CuO,2B^2O^3,5H^2O$ haltend. — Ueber Anwendung von bors. Kupferoxyd als Malerfarbe s. Bolley (*Dingl.* 105, 158; 106, 157; 108, 144).

Kupfer und Phosphor.

A. *Phosphorkupfer.* — Nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetztes Phosphorkupfer erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man glüht Kupferfeile mit Phosphor in einer Retorte, wobei 3 Th. Kupfer 1 Th. Phosphor zurückhalten [also Cu^3P^2], Marggraf; oder wirft Phosphor auf glühende Kupferfeile. Pelletier. Beim Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Kupfer und Umrühren bis nahe zum Erkalten bilden sich drei Schichten, eine obere weiße, sehr harte und spröde, mit glänzendem krystallischem Bruche, die 7 bis 12 Proc. Phosphor hält, eine graue körnige mittlere, welche die Hauptmasse bildet, mit 4 bis 6 Proc. Phosphor, und eine untere unbedeutende, aus Kupfer mit etwa 0,5 Proc. Phosphor bestehend. Durch Zusammenschmelzen mit Kupfer lassen sich Legirungen von beliebigem Phosphorgehalt bereiten. Abel (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 249; *J. B.* 1865, 269, 759). — 2. Man glüht 1 Th. Kupferfeile mit 1 Th. verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure und 1/8 Kohlenpulver unter Kohle. Pelletier (*Ann. Chim.* 1, 103). Sage (*Crell Ann.* 1792, 1, 33. — *A. Gehl.* 3, 704). — 3. Man glüht phosphors. Kupferoxyd mit Kohle gemengt oder im Kohlentiegel. — 4. Man setzt ein Gemenge von 6 bis 8 Th. Kupfer oder Kupfer-

oxyd, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver, 5 Borax und 1 Kohle im Kohlentiegel eine Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER.

Das so erhaltene geschmolzene Phosphorkupfer ist, wenn es wenig Phosphor hält, blaß kupferroth, bei mehr Phosphor stahlgrau. Bisweilen ist die Oberfläche der geschmolzenen Masse mit vierseitigen Säulen bedeckt, durch verbundene Oktaeder gebildet. SAGE. Es zeigt blättriges Gefüge. BERTHIER. Es zeigt 7,122 spec. Gew. SAGE. Fast von der Härte des Stahls, spröde, von feinkörnigem Bruche, schwierig zu pulvern. Schmilzt viel leichter als Kupfer. — Schon ein Gehalt an 0,5 Proc. Phosphor vermehrt die Schmelzbarkeit des Kupfers ganz außerordentlich. ABEL. — In Bezug auf Zähigkeit scheint ein Gehalt von 1 bis 1,5 Proc. Phosphor am günstigsten zu sein. Uebersteigt derselbe 2 Proc., so nimmt nur die Härte erheblich zu, die Zähigkeit nicht. Zusatz von Eisen entzieht dem phosphorhaltigen Kupfer den größten Theil des Phosphors als Phosphoreisen. ABEL. Ueber spec. Gew., Zähigkeit, Ausdehnung beim Bruch von Kupfer mit 0,5 bis 1 Proc. Phosphorgehalt siehe ABEL (*a. a. O.*). — Manches Phosphorkupfer behält an der Luft seinen Glanz, anderes wird schwarz und zerfällt zu phosphors. Kupferoxyd.

a. Cu^6P^2. — 1. Man leitet über erhitztes Kupferchlorür oder -Sulfür Phosphorwasserstoffgas: $3Cu^2Cl^2 + 2PH^3 = Cu^6P^2 + 6HCl$. H. ROSE. — 2. Man glüht c im Wasserstoffstrome bei der stärksten Hitze, welche das Glasrohr erträgt. H. ROSE (*Pogg.* 6, 209; 24, 328). — 3. Man glüht b heftig im Kohlentiegel, SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 1849, Mai, 304; *J. B.* 1849, 246), unter Borax im Windofen. HVOSLEF (*Ann. Pharm.* 100, 100; *J. B.* 1856, 284). — 4. Man leitet Phosphordampf über schwach rothglühendes Kupfer. Hierbei tritt die Verbindung unter Erglühen ein. ABEL. — Nach (1) und (2) schwarzes Pulver oder nach stärkerem Glühen zusammengesinterte hellgraue metallglänzende Masse. Giebt auf der Kohle ein Phosphorflämmchen. Löst sich leicht und vollständig in Salpeter- oder Salpetersalzsäure (unter Bildung von Phosphorsäure), nicht in Salzsäure. H. ROSE. Nach (4) stahlgrau. ABEL. Nach (3) fast silberweiß, HVOSLEF, theilweise krystallisch, ABEL, sehr glänzend, SCHRÖTTER, besonders nach dem Poliren, HVOSLEF; sehr spröde, spec. Gew. 6,75, SCHRÖTTER, 6,59. HVOSLEF. Leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure löslich. SCHRÖTTER.

			H. ROSE.		SCHRÖTTER. (3)	HVOSLEF. (3)	ABEL. (4)
6 Cu	391	86	84,42 bis	86,61	85,59	85,60	
2 P	62	14	15,58 „	13,39	14,41	14,24	12,2 bis 13,5
Cu^6P^2	443	100	100,00	100,00	100,00	99,84	

b. Cu^4P^2. — Durch wiederholte Einwirkung von Phosphor auf Kupfer, SCHRÖTTER, oder bei schwachem Glühen von sehr dünn ausgewalztem Kupferblech im Phosphordampf, wobei die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt. HVOSLEF. Ganz nach HVOSLEF's Weise konnte ABEL nur ein Product mit 12,2 bis 13,8 Proc. Phosphor erhalten. Vergl. a. — Da ferner sowohl nach SCHRÖTTER als auch nach HVOSLEF die Verbindung Cu^4P^2 in hoher Temperatur zu a wird, so erscheint die Darstellungsweise von b zweifelhaft. Nach HVOSLEF ist dieses Phosphorkupfer matt, grau, zusammengesintert. SCHRÖTTER fand darin 79,2 Proc. Kupfer und 20,8 Proc. Phosphor; HVOSLEF 80,16 und 19,84 (Rechn. für Cu^4P^2 = 80,38 u. 19,62). — Nach CASORIA (*Berzel. J. B.* 24, 144) bildet sich beim Kochen von Phosphor mit Wasser und Einleiten der phosphorhaltigen Dämpfe in Lösungen von Kupferchlorid, essigs. oder salpeters. Kupferoxyd (mit schwefels. erhält man nur Kupfer), oder reichlicher beim Kochen von Phosphor mit den Lösungen dieser Salze in Aether oder Weingeist ein schwarzer Niederschlag von Cu^4P^2, der bei Luftabschluß zu rothgelben schön metallischen Kugeln, so leicht wie Schwefelantimon schmilzt. Vergl. c (3).

c. Cu^3P^2. — 1. Man leitet Phosphorwasserstoff über erhitztes Kupferchlorid. H. ROSE (*Pogg.* 24, 328). — 2. Man leitet (leicht oder schwer entzünd-

liches) Phosphorwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung. Die Fällung fängt erst nach 3/4-stündigem Durchleiten an, nimmt dann bald zu; immer entsteht etwas Phosphorsäure. H. ROSE (*Pogg.* 14, 188; 24, 321). Die schwarzen Flocken, bei abgehaltener Luft mit kochendem Wasser gewaschen, bleiben meistens unverändert, bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des Phosphors metallisches Kupfer [oder rothes Phosphorkupfer? GMELIN] aus. BUFF (*Pogg.* 22, 353). — 3. Man kocht [nach I, 2, 96 (5)] gereinigten gelben Phosphor mit wiederholt erneuerten conc. Lösungen von Kupfervitriol, zerrührt den allmählich dunkler werdenden Niederschlag von Phosphorkupfer und basisch-phosphors. Kupferoxyd, wäscht das schmutzig grauschwarze, sich sehr leicht oxydirende Pulver mit Wasser und kocht es mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von dichromsaurem Kali, wobei reines Cu^3P^2 bleibt. Die entfärbte Kupfervitriollösung hält nur Schwefelsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure. Beim Auswaschen des Gemenges mit Wasser wird dieses andauernd sauer, und das ausgepreßte Gemisch entzündet sich oft beim Trocknen bei 38 bis 45°. — Rother Phosphor überzieht sich nur oberflächlich mit Phosphorkupfer. Essigsaures Kupferoxyd bildet ein ähnliches Gemisch wie Kupfervitriol, Kupferchlorid wird nur zu Chlorür reducirt. BÖTTGER (*Jahresber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.* 1855 u. 1856, 31; *J. B.* 1857, 107). Vergl. b und Kupferoxydsalze (III, 600).

Nach (1) schwarzes Pulver, welches, bei Luftabschluß stärker geglüht, in eine grauschwarze metallglänzende Masse übergeht, sich aber bei keiner Temperatur kupferroth färbt. H. ROSE. — Nach (2) schwarze Flocken oder nach gelindem Erwärmen im Vacuum kupferroth, dem durch Zink gefällten Kupfer ähnlich. H. ROSE. Es schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases, doch leichter als Kupfer. LANDGREBE. — Das Phosphorkupfer (1) zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, (2) nicht. (1) verliert bei heftigem Glühen in einem Wasserstoffstrom die Hälfte seines Phosphors. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beide Arten lösen sich leicht in Salpetersäure, unter Bildung von Phosphorsäure, besonders leicht das nach (2) erhaltene, noch nicht erhitzte. In heißem Vitriolöl löst sich (2) unter Entwicklung von schwefliger Säure. In Salzsäure bei Luftzutritt löst sich (2) nicht leichter als reines Kupfer. H. ROSE. (2) in noch nicht erhitztem Zustande löst sich in conc. Salzsäure völlig unter Entwicklung von schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. BUFF. (2) in noch nicht erhitztem Zustande hält sich an trockner Luft, verwandelt sich an feuchter in phosphors. Kupferoxyd und verbrennt vor dem Löthrohr zu einer schwarzen Kugel von phosphors. Kupferoxyd, die beim Erkalten zu weißem Schmelz erstarrt. LANDGREBE (*Schw.* 53, 464). — Das nach (3) dargestellte Phosphorkupfer ist ein grauschwarzes Pulver, welches sich bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure zum kleinen Theil unter Bildung von Kupferchlorür und Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas löst. Erhitzt sich mit Wasser und Jod und bildet Kupferjodür, Jodwasserstoff und Phosphorsäure. Mit 1 Th. chlors. Kali zusammengerieben und in Papier gewickelt, entzündet es sich ruhig beim Schlag mit dem Hammer. Beim Ueberschütten mit fein gepulvertem Cyankalium und schwachem Benetzen des Gemisches mit Wasser entwickelt es selbstentzündlichen, beim Benetzen des Gemisches mit 80-proc. Weingeist nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. BÖTTGER.

			H. ROSE.		BÖTTGER.
			(1)	(2)	(3)
3 Cu	190,5	75,44	75,34	75,76 bis 79,84	74,67
2 P	62	24,56	24,66	24,24 „ 20,16	
Cu^3P^2	252,5	100,00	100,00	100,00 100,00	

Da nach Verfahren (2) etwas Phosphorsäure gebildet wird, so gab die Analyse etwas zu wenig Phosphor. H. Rose. In dem nach (3), aber ohne nachherige Reinigung mit Schwefelsäure und dichroms. Kali dargestelltem Product fand Parkmann (*Sill. Am. J.* [2] 33, 336; *J. B.* 1861, 128) 87,06 Proc. Cu und 12,16 P, woraus Er die Formel Cu^7P^2 berechnet (Rechn. 87,76 u. 12,24).

d. Cu^2P^2. — ²/₃-gesättigt-phosphorsaures Kupferoxyd (aus Kupfervitriol und ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron) wird im Wasserstoffstrome bei der stärksten Glühhitze, die Glas aushält, zuerst durch Oxydulbildung gelb, dann unter Wasserbildung zu grauschwarzem, nach dem Erkalten krystallischem Phosphorkupfer. H. Rose (*Pogg.* 24, 331). Abel erhielt so Producte, die sich in ihrer Zusammensetzung höchstens dem Cu^6P^2 näherten, in einem Falle sogar nur 3 Proc. Phosphor hielten. Auch wird nach Ihm das Diphosphid [wie dargestellt?] durch Erhitzen sowohl bei Luftabschluß als auch im Wasserstoffstrome zu Hexaphosphid, wobei im letzteren Falle Phosphorwasserstoffdämpfe nebst freien Phosphordämpfen in wechselnden Mengen entweichen. — Nach Rose hält die Verbindung d 65,09 Proc. Cu und 34,91 Proc. P (Rechn. 67,2 u. 32,8).

B. *Unterphosphorigsaures Kupferoxyd.* — Die blaue Lösung des Kupferoxydhydrats in kalter unterphosphoriger Säure hält sich bei langem Aufbewahren unverändert und läßt sich, wenn sie verdünnt ist, ohne Zersetzung erhitzen. Aber beim Verdunsten selbst im Vacuum in der Kälte erfolgt, so wie die Flüssigkeit stark concentrirt ist, völlige Reduction des Kupferoxyds. H. Rose (*Pogg.* 12, 291). — Die aus wässrigem unterphosphorigsaurem Baryt und Kupfervitriol erhaltene Lösung zersetzt sich schon bei etwa 60° unter Abscheidung von Wasserstoffkupfer. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 199). Nur ein Mal erhielt Derselbe beim Verdunsten im Vacuum kleine blaue Krystalle, welche sich bei 65° plötzlich und mit Verschleudern der ganzen Masse zersetzten.

			Wurtz.
CuO	79,5	41,09	40,50
4 H	4	2,06	2,18
P^2O^3	110	56,85	
$Cu.O^2.(PH^2O)^2$	193,5	100,00	

C. *Phosphorigsaures Kupferoxyd.* — 1. Aus Kupferchlorid und phosphorigs. Ammoniak erhält man einen schön blauen (weißblauen, flockigen, Wurtz) Niederschlag, der sich unzersetzt waschen und bei mäßiger Wärme trocknen läßt. H. Rose (*Pogg.* 12, 292). — 2. Auf Zusatz von wässriger phosphoriger Säure zu essigs. Kupferoxyd entsteht in wenigen Augenblicken ein körnig-krystallischer (schön blauer, Rammelsberg) Niederschlag. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3]. 16, 213). — In einer Retorte erhitzt, liefert er viel Wasser, phosphorfreien Wasserstoff und läßt einen braunen Rückstand von Kupfer und phosphors. Kupferoxyd. H. Rose. — Verliert neben Schwefelsäure ¼ des Wassers (gef. 4,54 Proc., Rechn. 5,01), bei 120° unter theilweiser Reduction 16,8 Proc., Rammelsberg (*Pogg.* 132, 491; *J. B.* 1867, 144) bei 130° 15 Proc. Wasser (2 At. H^2O = 20,06), indem die gebildete Phosphorsäure einen Theil des Wassers zurückhält. Wurtz. Erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung. Rammelsberg. Beim Kochen mit wässriger phosphoriger Säure wird Kupfer reducirt. H. Rose.

	Krystallisch.		Wurtz (Mittel).
CuO	79,5	44,29	43,99
5 H	5	2,78	2,68
PO^4	95	52,93	
$Cu.O^2.PHO,2H^2O$	179,5	100,00	

D. *Orthophosphorsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — α. *Mit 6 oder 5 At. Kupferoxyd auf 1 At. Phosphorsäure.* — Natürlich als *Pseudomalachit* oder *Phosphorchalcit.* — Monoklinisch, von kurz prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P2 = 38°56′ (an den Enden der Klinodiagonale) und ∞P∞; an den Enden der Hauptaxe herrscht die Hemipyramide P = 117°49′; die fast horizontal liegende Basis 0P und das Hemiorthodoma ½P∞ sind viel schwächer ausgebildet. Viel seltener und sehr schwach das Klinodoma P∞ u. a. — 0P : ½P∞ = 166°34′. Spaltbar nach ∞P∞ unvollkommen. Spec. Gew. 4 bis 4,4, Härte 4,5 bis 5. Dunkel smaragd- bis schwarzgrün; diamant- bis glasglänzend; durchscheinend bis halbdurchscheinend. Die Zusammensetzung wechselt, wahrscheinlich in Folge von Beimischungen. Dana. Der Gehalt an Kupferoxyd schwankt zwischen 71,73 und 64,09 Proc., Phosphorsäure von 24,93 bis 19,63 Proc., Wasser von 10 bis 5,97 Proc. Die Analysen entsprechen hauptsächlich drei Formeln: 1. $6CuO,P^2O^5,3H^2O$; hierher gehören Analysen von Kühn (*Ann. Pharm.* 34, 218), Rhodius (*Pogg.* 62, 369), Church (*Chem. News* 10, 217), Bergemann (*Jahrb. Min.* 1858, 195). — 2. $5CuO,P^2O^5,2H^2O$; Kühn (*a. a. O.*), Arfvedson (*Berzel. J. B.* 4, 143), Nordenskjöld (*Acta Soc. Fenn.* 5, 335; *J. B.* 1858, 724), Hermann (*J. pr. Chem.* 37, 175). — 3. $5CuO,P^2O^5,3H^2O$; Kühn (*a. a. O.*), Hermann (*a. a. O.*), Berthier (*Ann. min.* 8, 334), Nordenskjöld (*a. a. O.*), Bergemann (*Schw.* 54, 305 u. *a. a. O.*), Heddle (*Phil. Mag.* [4] 10, 39). Vergl. auch Lunn (*Ed. Phil. J.* 5, 211). Sämmtliche Analysen auch bei Dana (*Syst. of Min.*, 5. Ed., 568).

β. *Mit 4 At. CuO auf 1 At. Phosphorsäure.* — αα. $4CuO,P^2O^5,H^2O$. — Natürlich als *Libethenit.* — 1. Das gesättigte Salz b giebt beim Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Röhren oktaedrische Krystalle von der Form und der Zusammensetzung des Libethenits: $4(Cu^3.O^6.[PO]^2) = 3(4CuO,P^2O^5) + P^2O^5$. Die frei werdende Phosphorsäure löst kein Kupfer. Die Zersetzung findet bei Gegenwart von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd schon bei 100° statt, um aber schöne Krystalle zu erhalten, muß man bis auf 150° erhitzen. Kupferchlorid wirkt ähnlich, aber erst bei 200°; der Libethenit hält in diesem Fall kein Chlor. — 2. Man läßt salpeters. Kupferoxyd bei einer 100° übersteigenden Temperatur auf ⅔-gesättigt-orthophosphorsauren Kalk ($CaH.O^3.PO$) einwirken. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 439; *J. B.* 1860, 72). — Der *Libethenit* krystallisirt rhombisch, mit prismatischem Habitus. Die meist kleinen Krystalle zeigen neben vorwaltendem ∞P noch P∞ und sehr untergeordnet P. — ∞P : ∞P = 92°20′; P∞ : P∞ = 109°52′. Spaltbar nach ∞P∞ und ∞P∞, unvollkommen. Auch derb und nierenförmig. Spec. Gew. 3,6 bis 3,8; Härte 4. Olivengrün, gewöhnlich dunkel; harzglänzend, durchscheinend bis halbdurchscheinend.

			Debray. (1) Mittel.	Kühn. Libethen.
4 CuO	318	66,53	65,5	66,94
P^2O^5	142	29,71		29,44
H^2O	18	3,76	4,75	4,05
$H.O.Cu^2.O^3.PO$	478	100,00		100,43

Kühn (*Ann. Pharm.* 51, 154). Andere Analysen von natürlichem Libethenit s. in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 563. Nur Berthier (*Ann. min.* 8, 334) und Rhodius (*Ann. Pharm.* 62, 371) fanden einen bedeutend größeren, 2 At. H^2O entsprechenden Wassergehalt (7,4 und 7,3 Proc.).

ββ. $4CuO,P^2O^5,3H^2O$. — Der *Tagilit* ist monoklinisch, faserig, auch erdig, von 4,1 spec. Gew. Breithaupt. Härte 3 bis 4. Glasglänzend, span- bis smaragdgrün, halbdurchsichtig. Analysen: Hermann (*J. pr. Chem.* 37, 184), Field (*Chem. Gaz.* 1859, 223; *J. B.* 1859, 806), auch in *Dana's Syst.* 567.

b. *Gesättigt.* — 1. Fällt beim Vermischen eines Kupfersalzes mit ⅔-gesättigt-phosphorsaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. Mitscherlich. — Aus Kupfervitriol und wenig phosphors. Natron erhält man das gesättigte Salz; fügt man zu dem Filtrat mehr phosphors. Natron, so hält der Niederschlag etwa 8 At. CuO auf 3 P^2O^5; beim Eintropfen

von 3 At. Kupfervitriol in eine heiße Lösung von 4 At. phosphors. Natron erhält man ein Salz mit 5 At. CuO auf 3 P^2O^5 und ein stark saures Filtrat, welches Kupfersalze nicht fällt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 68, 383). Vergl. phosphors. Kupferoxyd-Natron, unten. — Aus 3 At. Kupfervitriol und 2 At. $^2/_3$-gesättigt-phosphorsaurem Natron in verdünnten Lösungen erhielt METZNER (*Ann. Pharm.* 149, 67) ein Salz mit 8 CuO auf 3 P^2O^5. — 2. Man löst kohlens. Kupferoxyd in verdünnter Phosphorsäure, und erhitzt die Lösung auf 70°. DEBRAY. Vergl. F, a, *α*. — 3. Man erhitzt salpeters. Kupferoxyd mit $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Kalk nicht bis auf 100°. DEBRAY. — Nach (1) blaugrünes Pulver, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird; giebt beim Glühen mit Kohle Phosphorkupfer; löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Phosphorsäure, Essigsäure und schwefliger Säure, ohne daß sich Kupferoxydul erzeugt, wenig in Ammoniaksalzen. — Nach (2) und (3) schön blaues Krystallpulver, das beim Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Röhren sich in Libethenit und Phosphorsäure zersetzt. DEBRAY. Daher ist das gelblich dunkelgrüne Salz, welches etwas spitze Oktaeder und kreuzförmige Verwachsungen bildend, sich beim Erhitzen von pyrophosphors. Kupferoxyd mit Wasser auf 280 bis 300° erzeugt, und welches REYNOSO (*Compt. rend.* 34, 795; *J. B.* 1852, 318) als gesättigt-phosphorsaures Kupferoxyd beschreibt, nicht dieses Salz, sondern Libethenit. S. M. J.

			DEBRAY. (2) Mittel.	RAMMELSBERG. (1)
3 CuO	238,5	54,89	53,9	55,01
P^2O^5	142	32,68		
3 H^2O	54	12,43	12,3	11,24
$Cu^3.O^6.(PO)^2,3H^2O$	434,5	100,00		

c. *$^2/_3$-gesättigt.* — Nach H. ROSE aus Kupfersalzen und $^2/_3$-gesättigt-phosphorsaurem Natron. Die Beobachtungen von RAMMELSBERG [s. b (1)] machen diese Angabe zweifelhaft. Vergl. F, a, *α*. — Der *Thrombolit* ist etwa 2(CuH.O^3.PO),3H^2O. Er ist amorph, lauch- bis smaragdgrün, von 3,4 spec. Gew., Härte 3 bis 4. BREITHAUPT u. PLATTNER (*J. pr. Chem.* 15, 321). — d. *Saures.* — Die Auflösung von b in wässriger Phosphorsäure läßt beim Abdampfen ein grünes Gummi. Vergl. b.

E. *Pyrophosphorsaures Kupferoxyd.* — a. *Normales.* — Scheidet sich aus einem gelösten Kupferoxydsalze auf Zusatz von nicht überschüssigem pyrophosphors. Natron als amorphes grünlichweißes Pulver. Krystallisch wird es gefällt aus der Lösung des amorphen Salzes in wässriger schwefliger Säure durch Kochen. Oder man löst das amorphe Salz in Ammoniak, setzt schweflige Säure hinzu und kocht. In beiden Fällen tritt keine Reduction ein. Bei 100° getrocknet blau, geglüht hellblau. Löst sich in Ammoniak und Mineralsäuren, SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 156; *J. B.* 1847 u. 1848, 349), auch in pyrophosphors. Natron, STROMEYER, SCHWARZENBERG, mit tiefblauer Farbe. GLADSTONE. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge in Kupferoxyd und orthophosphors. Kali, SCHWARZENBERG, beim Kochen mit $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron in orthophosphors. Kupferoxyd und pyrophosphors. Natron. STROMEYER. Traubenzucker reducirt aus der ammoniakalischen Lösung ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul. Giebt, im Wasserstoffstrome geglüht, Phosphorkupfer Cu^6P^2, ein Sublimat von phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoff und Wasser. SCHWARZENBERG.

			Schwarzenberg.	
	Geglüht.		Amorph.	Krystallisch.
2 CuO	159	52,83	52,1	52,89
P^2O^5	142	47,17	47,9	47,11
$Cu^2.O^4.P^2O^3$	301	100,00	100,0	100,00

Das bei 100° getrocknete Salz hält noch 2 At. H^2O (gef. 11,28 Proc.; Rechn. 10,68). — Diese Zusammensetzung wird von Gladstone (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 435; *J. B.* 1867, 147) bestätigt (gef. im gewässerten Salze: 18,49 Proc. P, 37,52 Cu, 11,1 H^2O; Rechn. 18,40, 37,69 u. 10,68).

b. *Allotropisches.* — Wie das allotropische pyrophosphors. Eisenoxyd (III, 228) und mit ähnlichen, von den des normalen abweichenden Eigenschaften. Von der Zusammensetzung des normalen (gef. 18,45 Proc. P, 37,84 Cu, 10,81 H^2O). Gladstone.

F. *Metaphosphorsaures Kupferoxyd.* — a. *Dimetaphosphorsaures.* — α. *Wasserfreies.* — Man mischt salpeters. Kupferoxyd mit verdünnter Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt auf 316°, wobei das Salz sich als bläulichweißes Pulver absetzt. Maddrell (*Ann. Pharm.* 61, 60; *J. B.* 1847 u. 1848, 355). Das beste Verhältniß ist 4 At. Oxyd auf 5 At. Säure; bei kleineren Mengen wendet man das Oxyd als salpeters. an, bei größeren als fein gepulvertes geglühtes; in diesem Fall muß das Oxyd vor dem Eindampfen sich völlig mit der Säure verbunden haben, was durch Zusatz von wenig Salpetersäure sehr befördert wird. Beim Eindampfen scheidet sich zuerst intensiv blaues ²/₃-gesättigtes orthophosphors. Kupferoxyd ab, das sich bei weiterem Erhitzen wieder theilweise löst; hierauf erscheint hellblaues pulvriges wasserfreies pyrophosphors. Kupferoxyd; bei höherer Hitze beginnt unter lebhaftem Spritzen die Bildung von a, α. Während der Ausscheidung ist die Masse mit dem Platinspatel umzurühren. Wenn sie bei etwa 350° nicht mehr spritzt und die Metaphosphorsäure in dicken Wolken zu verdampfen anfängt, läßt man erkalten und süßt aus bis das Waschwasser nicht mehr sauer ist. So erhält man das Salz pulvrig und undeutlich krystallisch. Bei Anwendung von etwas mehr Phosphorsäure löst sich das dimetaphosphors. Salz bei starker Hitze wieder in der überschüssigen Säure, läßt man jetzt allmählich erkalten, doch so, daß die überschüssige Säure frei verdampfen kann, so scheidet sich das Salz, namentlich bei leiser Bewegung mit dem Platinspatel, in glänzenden Krystallen aus. Bei schnellem Erkalten bildet sich eine glasige Masse, die sich in Wasser vollständig löst und keine Dimetaphosphorsäure hält. Fleitmann (*Pogg.* 78, 242; *J. B.* 1849, 235). — Bläulichweiß, unlöslich in Wasser, löslich in starker Schwefelsäure. Maddrell. In den meisten, selbst conc. Säuren und Alkalien fast unlöslich; nur in Ammoniak und Vitriolöl in der Hitze ziemlich leicht löslich, in letzterem als Orthophosphorsäure. Fleitmann.

			Maddrell.	Fleitmann.
2 CuO	159	35,89	35,7	35,2
2 P^2O^5	284	64,11	64,3	
$2CuO,2P^2O^5$	443	100,00	100,0	

β. *Gewässertes.* — Beim Vermischen einer Lösung von dimetaphosphors. Natron mit schwefels. Kupferoxyd bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar; erst beim Verdunsten oder bei Zusatz von Weingeist scheidet sich ein hellblaues Pulver aus. Mischt man conc. Lösungen von Kupferchlorid und dimetaphosphors. Natron, so setzt sich nach einiger Zeit das gewässerte dimetaphosphors. Kupferoxyd in kleinen rundlichen Krystallen ab. In Wasser vollkommen unlöslich. Verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°. Fleitmann.

			Fleitmann.
$2CuO,2P^2O^5$	443	75,87	
8 H^2O	144	24,13	25,46
$2CuO,2P^2O^5,8H^2O$	597	100,00	

Das Salz ist stets mit etwas Kupferchlorid verunreinigt, daher der Glühverlust zu groß gefunden wird. Fleitmann.

b. *Hexametaphosphorsaures.* — Hexametaphosphors. Natron fällt nicht Kupfervitriol; mit Kupferchloridlösung giebt es einen bläulichweißen Niederschlag, im Ueberschuß sowohl vom Natronsalz wie vom Kupferchlorid löslich. H. Rose (*Traité compl. de chim. anal.*, Paris 1859, 1, 534).

Kupfer und Schwefel.

A. *Schwefelkupfer.* — Wird fein zertheiltes Kupfer bei Gegenwart von Stangenschwefel mit verdünnter (etwa 28 Proc. Hydrat haltender) Schwefelsäure gekocht, so überzieht sich der Schwefel mit einer fest anliegenden indigblauen Schicht von Schwefelkupfer, dessen Bildung auch erfolgt, wenn statt der Säure eine Salzlösung, nicht aber wenn dichtes Kupfer angewandt wird. Stolba (*J. pr. Chem.* 90, 463; *J. B.* 1863, 271). — Ein mit blankem Kupferdrath umwundenes Stück Schwefel bedeckt sich in einer gesättigten Kupfervitriollösung allmählich, in einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd noch rascher, in verdünnter Schwefelsäure nicht, mit lose aufliegendem krystallischem indigfarbenem Schwefelkupfer. W. Wicke (*Ann. Pharm.* 82, 146; *J. B.* 1852, 339). Schwefelmilch verändert sich in Lösungen von Kupfervitriol, Kupferchlorid oder essigs. Kupferoxyd nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bei mehrstündigem Kochen von Schwefelmilch mit Kupfervitriol tritt Schwärzung des ersteren ein. Schwefelmilch und Schwefelblumen schwärzen sich schnell beim Kochen mit essigs. Kupferoxyd und scheinen sich zuletzt völlig in Schwefelkupfer zu verwandeln. Schwefel, Eisenvitriol und Kupfervitriol geben, zusammen gekocht, schnell Schwefelkupfer; Schwefel, Zink und Kupfervitriol ein Gemisch von Kupfer und Schwefelkupfer. Parkmann. Vergl. b (4). — Mit conc. Salzsäure benetzte Kupferfeile bildet auf Zusatz einiger Tropfen wässriger schwefliger Säure fast sogleich schwarzes Schwefelkupfer. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 36). — Kupfer mit wässriger schwefliger Säure auf 200° erhitzt, wird nur zum kleinen Theil zu Schwefelkupfer. Geitner (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142).

a. *Kupfersulfür* oder *Halb-Schwefelkupfer.* Cu^2S. — Natürlich als *Kupferglanz.* — 1. Durch Zusammenreiben von Kupfer nnd Schwefel. 2 At. fein vertheiltes Kupfer, durch Reduction von kohlens. Kupferoxyd mit Wasserstoff erhalten, mit 1 At. Schwefelmilch über Vitriolöl getrocknet und in einer Reibschale bei so gelindem Drucke gemengt, daß keine Erhitzung entstehen kann, vereinigen sich, sobald das Gemenge gleichförmig geworden ist, unter einer bis zum Rothglühen steigenden Wärmeentwicklung zu bläulichem Kupfersulfür. Bei nur wenig abgeändertem Verhältniß des Kupfers zum Schwefel mißlingt der Versuch, selbst in einer erwärmten Reibschale. Hat diese eine Temperatur von 20 bis 25°, so brauchen die Pulver nicht vorher getrocknet zu werden und statt der Schwefelmilch können dann auch Schwefelblumen angewandt werden, nur daß längeres Reiben nöthig ist. Winkelblech (*Ann. Pharm.* 21, 34). Auch beim Zusammenreiben von Kupferfeile mit Schwefel und Wasser bildet sich Schwefelkupfer. — 2. Dünne Kupferblättchen verbrennen in einem Glaskolben, in welchem man Schwefel bis zur Dampfbildung erhitzt hat, mit lebhaftem Feuer. 8 Th. Kupferfeile mit 3 Th. Schwefelpulver gemengt, vereinigen sich in der Hitze unter Feuerentwicklung. Durch Zusammenschmelzen in einem Tiegel mit Schwefelpulver geschichteter Kupferplatten erhält man dieselbe Verbindung. — 3. Man glüht Kupferoxyd mit Schwefel. Proust. Auch Kupferoxydul, Kupfersulfid, Kupfervitriol und andere Kupferoxydsalze verwandeln sich, wenn sie mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrome geglüht werden, völlig in Kupfersulfür. H. Rose (*Pogg.* 110,

120; *J. B.* 1851, 643). S. auch Brunner (*Ann. Pharm.* 80, 363; *J. B.* 1851, 635) und Kupferoxyd, Zersetzungen (III, 597). — 4. 100 Th. trocknes schwefels. Kupferoxyd liefern beim Weißglühen im Kohlentiegel 47,6 Th., mit einigen Kupferkörnern gemengtes, Kupfersulfür. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 236). — 5. Man zersetzt ein gelöstes Kupferoxydsalz bei Gegenwart von überschüssigem kohlens. Natron bei etwa 200° durch Schwefelkalium und erhält so ein schwarzes amorphes luftbeständiges Pulver, das von Salzsäure nicht angegriffen wird. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 166; *J. B.* 1851, 317). — 6. Der braune Niederschlag, der sich bei Darstellung von schwefliger Säure aus Kupfer und Vitriolöl gleich zu Anfang bildet, ist Kupfersulfür. Maumené (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 312). Vergl. Kupferoxysulfid (III, 620) und schwefels. Kupferoxyd (III, 625). — Krystallisch wird es erhalten: 7. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Dämpfe von Chlorkupfer bei hoher Temperatur. Durocher (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). — 8. Bei galvanischer Wirkung unter hohem Druck und Temperatur. Becquerel (*Compt. rend.* 44, 938; *J. B.* 1857, 2). — 9. Beim Zusammenschmelzen großer Mengen von Kupfer und Schwefel erhielt Mitscherlich (*Pogg.* 28, 157) regelmäßige Oktaeder.

Der *Kupferglanz* krystallisirt rhombisch; die durch Vorwalten der Basis meist tafelförmigen Krystalle haben in Folge der Annäherung des Prismawinkels an 120° und des Auftretens von Flächen aus der Zone der Brachydiagonale ein hexagonales Aussehen. Die wichtigsten Flächen sind ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, $^1/_3$P, $^2/_3$P$\breve{\infty}$, 0P; außerdem P und 2P$\breve{\infty}$. — ∞P : ∞P = 119°35′; $^1/_3$P : $^1/_3$P (Mittelkante) = 65°40′; $^2/_3$P$\breve{\infty}$: $^2/_3$P$\breve{\infty}$ (Mittelkante) = 65°48′. Basis, Brachydomen und Brachypinakoïd an der starken Streifung parallel der Brachydiagonale leicht zu erkennen. Spaltbar unvollkommen nach ∞P. Häufig Zwillinge, meistens nach ∞P; seltener Durchkreuzungszwillinge nach $^1/_2$P. Auch derb oder körnig. Bleigrau, oft blau oder grün angelaufen. Specifisches Gewicht 5,5 bis 5,8; Härte 2,5 bis 3. — Das künstliche Kupfersulfür kann in regelmäßigen Oktaedern und Würfeloktaedern erhalten werden. Siehe (9) und Gurlt (*Dessen künstl. Mineralien*, Freiberg 1857, 25). Es ist härter als Gyps, ein wenig geschmeidig, schwärzlich bleigrau, viel leichter schmelzbar als Kupfer. Spec. Gew. 5,9775. Karsten. — Nichtleiter der Elektricität, Hittorff (*Pogg.* 84, 7; *J. B.* 1851, 278). Ueber das thermo-elektrische Verhalten s. E. Becquerel (*Compt. rend.* 60, 313; 63, 943; *J. B.* 1865, 113; 1866, 92).

Wird nach Hittorff (*Pogg.* 84, 11) durch Glühen bei Luftabschluß zu Metall und Kupfersulfid zersetzt, nach Anderen dabei nicht verändert. Ein Cylinder von Kupfersulfür ließ beim Glühen im Kohlensäuregase mannichfach gekrümmte Kupferhaare hervortreten, ohne daß Schwefel entwich. Hittorff. — Verbrennt an der Luft zu schwefliger Säure, schwefels. und freiem Kupferoxyd. — Wasserdampf zersetzt beim Rothglühen wenig, beim Weißglühen entweichen Wasserstoff und Schwefel, unter völliger Reduction des Kupfers zu Metall. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 378). Wasserstoff verändert bei Glühhitze nicht, Phosphorwasserstoff zersetzt sehr langsam in Schwefelwasserstoff und Phosphorkupfer (a). H. Rose. Wird durch Chlor erst in der Hitze sehr langsam zersetzt. H. Rose (*Pogg.* 42, 540). — Löst sich schwierig in kochender conc. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Kupferchlorür; in erwärmter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel, während kalte Salpetersäure die Hälfte des Kupfers auszieht und Kupfersulfid läßt. — 100 Th. Kupfersulfür, mit 77 Th. oder etwas weniger Salpeter geglüht, liefern 66 bis 70 Th. metallisches Kupfer. Berthier. — Beim Schmelzen des Schwefelkupfers mit einem Gemenge von ätzendem und kohlens. Natron wird ein Theil des Kupfers reducirt.

Eben so beim Schmelzen mit kohlens. Natron und Kohle, während kohlens. Natron oder Kali für sich nicht einwirkt. Beim Schmelzen von 10 Th. Kupfersulfür mit 7 Th. trocknem kohlens. Natron und mit Kohle reducirt sich die eine Hälfte des Kupfers, die andere verbindet sich als Schwefelkupfer mit dem gebildeten Schwefelnatrium; beim Weißglühen von 1 Th. Kupfersulfür mit 4 Th. trocknem kohlens. Natron im Kohlentiegel wird fast alles Kupfer reducirt. Beim Glühen von 10 Th. Schwefelkupfer mit 40 Th. trocknem kohlens. Natron und 3 bis 4 Eisen erhält man höchstens 6 Th. Kupfer. Auch beim Weißglühen des Schwefelkupfers mit Baryt oder Kalk und Kohle wird etwas Kupfer reducirt, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupferbarium oder -Calcium. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 160). Beim Schmelzen des Kupfersulfürs mit Bleioxyd entsteht unter Kochen schweflige Säure, Kupferoxydul, welches sich mit dem übrigen Bleioxyd zu einer rothen glänzenden Schlacke vereinigt, und metallisches Blei. Erst bei 25 Th. Glätte auf 1 Kupfersulfür ist alles Schwefelkupfer in schweflige Säure und Oxydul zersetzt: $Cu^2S + 3PbO = Cu^2O + SO^2 + 3Pb$. Gef. 385 Proc. Blei, statt 395,5. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 246). — Blei wirkt beim Schmelzen durchaus nicht zersetzend auf das Schwefelkupfer. KARSTEN. — Beim Glühen mit Kupferoxyd zersetzt sich das Kupfersulfür leicht in schweflige Säure und in Kupfer oder Kupferoxydul. 1 At. Cu^2S verwandelt sich mit 2 At. CuO völlig in schweflige Säure und Kupfer [$Cu^2S + 2CuO = 4Cu + SO^2$] und mit 4 At. [mit 6 At., GMELIN] völlig in schweflige Säure und Kupferoxydul [$Cu^2S + 6CuO = 4Cu^2O + SO^2$]. Ein Ueberschuß von Schwefelkupfer bleibt unzersetzt. KARSTEN (*Schw.* 66, 401). — Metallisches Eisen zersetzt das Schwefelkupfer sehr unvollständig in eisenhaltiges Kupfer, kupferhaltiges Eisen und Schwefelkupfer. Eisenoxyd wirkt wenig zersetzend, kieselsaures Eisenoxydul gar nicht. KARSTEN.

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.	PROUST.	SÉNARMONT. (5)	MAUMENÉ. (6)	SCHEERER. Teelemarken.
2 Cu	127	79,87	79,62	78,69	78	78,10	79,7	79,12
S	32	20,13	20.38	21,31	22	21,25	20,0	20,36
							Eisen	0,28
Cu^2S	159	100,00	100,00	100,00	100	99,35	99,7	99,76

SCHEERER (*Pogg.* 65, 290). Diese und andere Analysen des natürlichen auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 52.

b. *Kupfersulfid* oder *Einfach-Schwefelkupfer.* CuS. — Findet sich als *Covellit.* — 1. Fällt beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Kupferoxydsalzlösung in braunschwarzen Flocken nieder, die beim Trocknen grünschwarz werden und dann Lackmus röthen. — 2. Man reibt fein gepulvertes Kupfersulfür mit kalter starker Salpetersäure, bis die Einwirkung aufhört. Beim Auswaschen bleibt Kupfersulfid als grünschwarzes Pulver. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 21, 183). — 3. Kupfersulfür, mit Schwefelblumen nicht über den Siedpunct des Schwefels erhitzt, giebt Sulfid von der Farbe des Covellits. HITTORFF. — 4. Schwefelmilch giebt beim Stehen mit Lösungen von Kupfervitriol, Kupferchlorid oder essigs. Kupferoxyd, zu welchen wässrige schweflige Säure gefügt ist, schneller beim Kochen dunkelblaues oder schwarzes Sulfid. PARKMANN (*Sill. Am. J.* [2] 33, 328; *J. B.* 1861, 126). — 5. Aus Kupfer und Vitriolöl, s. Kupfervitriol (III, 625). — Spec. Gew. des durch Schwefelammonium gefällten und bei Luftabschluß etwas über 100° getrockneten 4,1634. KARSTEN. — Bei Luftabschluß geglüht [vollständig erst beim stärksten Rothglühen, HITTORFF; leicht im Wasserstoffstrome, BRUNNER (*Inst.* 1844, 301)] wird das Kupfersulfid, indem die

Hälfte des Schwefels verdampft, zu Sulfür. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 414). — Feucht wird es an der Luft zu Kupfervitriol. Es löst sich in heißer Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure; in heißer conc. Salzsäure löst es sich schwierig unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel als Kupferchlorür; es löst sich nicht in siedender verdünnter Schwefelsäure, $^{1}/_{6}$ Vitriolöl haltend. A. W. HOFMANN (*Ann. Pharm.* 115, 286; *J. B.* 1860, 659). Es fällt aus salpeters. Silberoxyd Schwefelsilber. Es löst sich in Cyankalium, nicht in wässriger schwefliger Säure, Kalihydrat oder Schwefelalkalimetallen. Vergl. Kupferoxydsalze (III, 603).

Der *Covellit* (*Kupferindig*) ist selten krystallisirt. Es sind hexagonale Combinationen von 0P, ∞P, oder 0P. P, $^{1}/_{4}$P. P = 155° (Mittelk.). Spaltbar sehr vollkommen nach 0P. Pseudomorphosen nach Kupferkies und Bleiglanz. Gewöhnlich derb. Spec. Gew. des krystallisirten 4,59 bis 4,64, Härte 1,5 bis 2. Milde bis biegsam; halbmetall- bis harzglänzend, indigblau oder dunkler.

			PARKMANN. (4)	COVELLI. Vesuv. Covellit.
Cu	63,5	66,49	64,54	66
S	32	33,51	33,51	32
CuS	95,5	100,00	98,05	98

Andere Präparate von PARKMANN hielten weit weniger Kupfer. — COVELLI (*Ann. Chim. Phys.* 35, 105). Andere Analysen von Covellit: WALCHNER (*Schw.* 49, 158), v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 12, 22); von *Cantonit*, einer in Würfeln auftretenden Varietät: GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 417); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 84.

c. *Mehrfach-Schwefelkupfer.* — Wässriges Fünffach-Schwefelammonium erzeugt mit Kupferoxydsalzen einen leberbraunen [schmutziggelben bis hellbraunen, SCHIFF (*Ann. Pharm.* 115, 68)], nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, der sich weder an der Luft, noch durch Auswaschen mit kochendem Wasser verändert, und frisch gefällt sich in wässrigem kohlens. Kali mit brauner Farbe löst. Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelkalium geben ähnlich gefärbte Niederschläge, ebenfalls in kohlens. Kali löslich. BERZELIUS. — Beim Vermischen der essigs. Lösung des Salzes $4NH^3,Cu^2O,CuO,2Na^2O,4S^2O^2$ (s. unten) mit Weingeist bildet sich ein anfangs weißer, dann gelber Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung durch viel Mehrfach-Schwefelammonium nicht gefällt wird; mit wenig entsteht ein brauner Niederschlag, in überschüssigem Mehrfach-Schwefelammonium mit braungelber Farbe löslich. Fällt man das Filtrat von braunem Niederschlage wieder mit wenig Mehrfach-Schwefelammonium, so entsteht ein schwerer gelber Niederschlag, von oben nach unten allmählich braun werdend. Eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol zu einer conc. von Mehrfach-Schwefelammonium (die immer auch unterschwefligs. Salz hält) getröpfelt, giebt zuerst einen hellbraunen, dann einen orangegelben, zuletzt einen grünschillernden bronzefarbenen Niederschlag, alle in überschüssigem Mehrfach-Schwefelammonium von bestimmter Concentration löslich. PELTZER (*Ann. Pharm.* 128, 180; *J. B.* 1863, 278).

B. *Kupferoxysulfid.* — a bis c. Bei Darstellung von schwefliger Säure aus conc. Schwefelsäure mittelst Kupfer bildet sich ein braunes, dann ein schwarzes Pulver. Ersteres besteht aus Kupfersulfür, letzteres aus verschiedenen Verbindungen, die gleichzeitig Schwefel und Sauerstoff halten, und zwar ist der Niederschlag $2Cu^2S,CuO$, wenn $^{1}/_{5}$ der schwefligen Säure entwickelt ist, $2CuS,CuO$, wenn $^{2}/_{3}$ der schwefligen Säure entwichen sind. Das Endproduct hat in allen Fällen die Zusammensetzung CuS,CuO. Alle Niederschläge sind mit kochendem Wasser in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu waschen und im Vacuum zu trocknen. MAUMENÉ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 311).

	a.		Maumené. Mittel.		b.		Maumené. Mittel.		c.		Maumené. Mittel.
5 Cu	317,5	79,87	78,39	3 Cu	190,5	70,42	70,73	2 Cu	127	72,57	72,11
2 S	64	16,10	16,53	2 S	64	23,66	22,87	S	32	18,29	18,86
O	16	4,03		O	16	5,92		O	16	9,14	
$2Cu^2S,CuO$	397,5	100,00		$2CuS,CuO$	270,5	100,00		CuS,CuO	175	100,00	

d. $5CuS,CuO$. — Gefälltes Kupfersulfid entfärbt schwache Lösungen von Kupferoxydsalzen beim Digeriren unter Aufnahme von Kupferoxyd und Bildung von d; auf ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen wirkt es noch rascher. Versetzt man ein in Ammoniak gelöstes Kupfersalz bei etwa 75° mit Schwefelnatrium genau bis zur Entfärbung, so ist der schwarze Niederschlag (nach dem Waschen mit luftfreiem Wasser, Pressen und Trocknen im Vacuum) dieses Oxysulfid. Es entzieht bei 95 bis 100° einer ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung das Kupfer bisweilen bis zur Entfärbung. Die Flüssigkeit hält dann Oxydulsalz. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, 393).

Beim Kochen von Schwefel mit essigs. Kupferoxyd bilden sich Oxysulfide, welche Mehrfach-Schwefelkupfer zu halten scheinen. Parkmann (*Sill. Am. J.* [2] 33, 328; *J. B.* 1861, 126).

C. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul.* — Unterschwefligs. Kalk, durch schwefels. Kupferoxyd gefällt oder mit kohlens. Kupferoxyd digerirt, giebt eine farblose süße Lösung, die, mit Ammoniak übersättigt, sich an der Luft bläut. Herschel. — Man versetzt eine wässrige kalt gesättigte Lösung von unterschwefligs. Natron allmählich mit einer conc. Kupfervitriollösung, bis die Flüssigkeit intensiv gelb geworden ist, wozu man etwas weniger als 1 At. Kupfervitriol auf 2 At. unterschwefligs. Natron gebraucht. Es scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei gelindem Erwärmen schneller (im Sonnenlicht oder über 50° bildet sich Schwefelkupfer) mikroskopische kurze goldglänzende Nadeln oder Rinden ab, zuerst mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen, zwischen Papier zu pressen und neben Schwefelsäure zu trocknen. Bei zu langem Stehen neben Schwefelsäure tritt allmähliche Bräunung ein. Bei überschüssigem Kupfervitriol bildet sich unterschwefligs. Kupferoxydul-Natron. Vergl. unten. — Giebt beim Erhitzen bei Luftabschluß Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, sublimirten Schwefel und einen Rückstand von Schwefelkupfer: $Cu^2O,3S^2O^2,2H^2O = 2CuS + 2SO^2 + SO^3 + S + 2H^2O$. — Löst sich reichlich in unterschwefligs. Natron (die Lösung läßt neben Vitriolöl einen zähen schmutzig weißen Brei) und in Salmiak (unter Bildung von $NH^4Cl,Cu^2O,CuO,3S^2O^2$), in Ammoniak und kohlens. Ammoniak leicht zu farblosen, sich an der Luft bläuenden Flüssigkeiten. Die Lösung in Ammoniak setzt bald ein blaues, krystallisches Salz ab. Löst sich in Salpetersäure unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe und Abscheidung von Schwefel, in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 13, 443; *J. B.* 1854, 365).

Neben Schwefelsäure.			v. Hauer. Mittel.
Cu^2O	143	30,62	31,36
6 S	192	41,11	41,38
6 O	96	20,56	
2 H^2O	36	7,71	
$Cu^2O,3S^2O^2,2H^2O$	467	100,00	

D. *Schwefligsaures Kupferoxydul.* — Man vertheilt das frisch bereitete, noch feuchte schwefligs. Ammonium-Kupferoxydul $(NH^4)^2.O^2.SO$, $Cu^2.O^2.SO$ (s. unten) in Wasser und leitet durch die Flüssigkeit längere Zeit schweflige Säure, bis das weiße Salz roth und krystallisch geworden ist. ROGOJSKI (*Compt. chim.* 1851, 156; *J. B.* 1851, 366). OTTO (*Lehrb. der anorgan. Chemie*, 3. Aufl., Braunschweig 1860, 3, 245) bestätigt, daß so wirklich schwefligs. Kupferoxydul entsteht. Nach PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 32) erhält man nur bei Luftzutritt ein rothes Salz, das aber etwas schwefligs. Ammoniak hält, bei völligem Luftabschluß (in Wasserstoff) wird das weiße Salz von schwefliger Säure, selbst beim Kochen nicht zersetzt. An der Luft und bei Gegenwart von sonst nicht zersetzenden Säuren (schweflige Säure, Essig- oder Kohlensäure) wird sehr schnell das rothe Oxydoxydulsalz gebildet: $3([NH^4]^2.O^2.SO,Cu^2.O.SO) + O + SO^2 = 2(Cu.O^2.SO^2,Cu^2.O^2.SO^2) + 3([NH^4]^2.O^2.SO)$. — Auch SVENSSON (*Svafvelsyrliga Salter*, Lund 1870, 3; *Deutsche Ges. Ber.* 4, 713) versuchte wiederholt vergeblich ROGOJSKI's Salz darzustellen, es wurde nur das Oxydoxydulsalz erhalten. — Mennigfarbige, deutlich rectanguläre Säulen (Unterschied von E), heller als E. Löst sich farblos in Ammoniak und giebt in Salzsäure gelöst beim Verdünnen mit Wasser eine farblose Flüssigkeit. ROGOJSKI.

			ROGOJSKI. Mittel.
2 Cu	127	56,45	55,98
S	32	14,22	14,90
H^2	2	0,89	0,95
4 O	64	28,44	
$Cu^2.O^2.SO,H^2O$	225	100,00	

E. *Schwefligsaures Kupferoxydoxydul.* — a. $Cu^2O,CuO,2SO^2,2H^2O$. — 1. Man behandelt Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlens. Kupferoxyd mit schwefliger Säure und erwärmt. $4CuO + 3SO^2 = Cu^2.O^2.SO,Cu.O^2.SO + Cu.O^2.SO^2$. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, 181). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 81). MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 259; *Phil. Mag.* [3] 30, 414). RAMMELSBERG (*Pogg.* 67, 391). ROGOJSKI. Auf geglühtes Oxyd wirkt die Säure in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung einer braunen Lösung von schwefels. Kupferoxyd und rother Krystallschuppen des schwefligs. Salzes, welches von 10 Th. Kupferoxyd 8 Th. beträgt. Kohlens. Kupferoxyd löst sich in der kalten Säure leicht unter Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit, welche sich langsam in der Kälte, schneller im Sonnenlicht, sehr schnell bei gelindem Erwärmen unter Absatz von rothen Schuppen bläut. BERTHIER. In der Kälte ist das schwefligs. Salz in Lösungen von Kupferoxydsalzen, also hier in dem gebildeten Kupfervitriol löslich. PÉAN DE SAINT-GILLES. — Fein gepulverte Kupferlasur verhält sich wie das gefällte Salz, löst sich nur langsamer. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 30, 39). — Kupferoxydhydrat verwandelt sich beim Uebergießen mit schwefliger Säure sogleich in braunrothes schwefligsaures Salz. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 178). — Wird wenig Kupferoxydhydrat in Wasser vertheilt, so erhält man beim Durchleiten von schwefliger Säure eine nickelgrüne Lösung, die bei freiwilligem Verdunsten große purpurrothe Krystalle absetzt. MUSPRATT. — Die Lösung von Kupferoxydhydrat in wässriger schwefliger Säure giebt auf Zusatz von Weingeist einen amorphen braunen Niederschlag, mit dem Salz a gleich zusammengesetzt. RAMMELSBERG. Beim Kochen wird derselbe krystallisch. — 2. Man vermischt wässriges schwefligsaures Kali, Natron (oder Ammoniak, MUSPRATT) mit schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd und erhitzt zum Sieden. CHEVREUL. Um schöne Krystalle zu erhalten, füge man in der Kälte mit schwefliger Säure völlig gesättigte conc. Kalilauge zu Kupfervitriollösung, filtrire von der kleinen Menge des Niederschlages ab und erwärme das Filtrat gelinde bis zum Anschießen der Krystalle. BOURSON (*Compt. rend.* 13, 1111). Nach ROGOJSKI wird so ein Kalidoppelsalz erhalten, nur mit schwefligs. Natron oder Ammoniak erhält man das reine Kupfersalz. Schon CHEVREUL bezeichnet das mit schwefligs. Kali erhaltene Salz

als unrein. BÖTTINGER (*Ann. Pharm.* 51, 410) kocht die grüne Lösung, die man beim Vermischen von Kupfervitriollösung mit viel freie schweflige Säure haltendem schwefligs. Ammoniak erhält. DÖPPING (*Petersb. Akad. Bull.* 9, 179; *J. B.* 1851, 365) sättigt Kupfervitriol mit schwefliger Säure, versetzt mit kohlens. Natron und leitet anhaltend schweflige Säure ein. — 3. Man kocht schwefligsaures Ammonium-Kupferoxydoxydul [$(NH^4)^2O,2Cu^2O,CuO,4SO^2,5H^2O$] mit Wasser. BÖTTINGER. MUSPRATT. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 34). — 4. Man leitet schweflige Säure in eine Lösung von essigs. Kupferoxyd, bis der anfangs entstehende gelbe Niederschlag von b (den VOGEL für Kupferoxydulhydrat ansah) wieder gelöst ist. Beim Stehen oder Erwärmen scheidet sich das rothe Salz aus. PÉAN DE SAINT-GILLES. PARKMANN (*Sill. Am. J.* [2] 33, 332; *J. B.* 1861, 312). DÖPPING. — 5. Unter gewissen Umständen bildet sich das rothe Salz bei anhaltendem Einleiten von schwefliger Säure in Kupfervitriollösung. DÖPPING. PARKMANN. Nach PÉAN DE SAINT-GILLES bleibt die Lösnng unverändert; beim Erwärmen bildet sich jedoch wahrscheinlich rothes Salz, welches aber in der Kupfervitriollösung mit grüner Farbe gelöst bleibt. Entweicht jetzt beim Kochen die schweflige Säure, so vereinigt sich die frei gewordene Schwefelsäure mit dem Kupferoxyd, zersetzt aber das Oxydul in Oxyd und Metall, welches sich krystallisch abscheidet. Vergl. WÖHLER. — Sehr verdünntes salpetersaures Kupferoxyd bildet kein rothes Salz. DÖPPING. — 6. Durch Doppelzersetzung von Kupfervitriol mit schwefligs. Ammonium-Kupferoxydul, $(NH^4)^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO$. ROGOJSKI. PÉAN DE SAINT-GILLES. — 7. Beim Stehen oder Erwärmen der Lösung von b in wässriger schwefliger Säure. PÉAN DE SAINT-GILLES. — Hält nach MILLON u. COMMAILLE (*Compt. rend.* 57, 820; *J. B.* 1863, 277) immer schwefels. Kupferoxyd (bis zu 6 Proc.), nicht durch Auswaschen zu entfernen.

Glänzende cochenillerothe Krystallkörner und Schuppen, BÖTTINGER, zuweilen schöne große Krystalle. MUSPRATT. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von b erhält man dunkelgranatrothe, durchsichtige, Platinsalmiak ähnliche, jedoch nicht regelmäßige Oktaeder, beim Erwärmen der Lösung heller gefärbte Krystallblätter, PÉAN DE SAINT-GILLES, gewöhnlich aus mikroskopischen, eigenthümlich gekreuzten Nadeln bestehend. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 28, mit Zeichnung). — Das trockne Salz verändert sich nicht an der Luft. CHEVREUL. Beim Erhitzen bei Luftabschluß bis 150° zeigen sich nur Spuren von hygroskopischem Wasser. In höherer Temperatur gehen Wasser und schweflige Säure fort, nach dem Rothglühen bleibt ein braunrother Rückstand von Kupferoxydul und etwas schwefels. Kupferoxyd. Beim Glühen im Wasserstoffstrome entweichen Wasser und schweflige Säure, es bleibt ein Rückstand von Kupfer mit etwas Schwefelkupfer und schwefels. Salzen. RAMMELSBERG. — Feucht verwandelt es sich an der Luft in ein Gemenge von neutralem und basisch-schwefels. Kupferoxyd. BERTHIER. In kaltem Wasser fast unlöslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in schweflige Säure, schwefels. Kupferoxyd, Kupferoxydul und wenig Schwefelkupfer. CHEVREUL. Bei längerem Kochen giebt es schweflige Säure ab und wird heller. MUSPRATT. BÖTTINGER. Schon beim Waschen mit kochendem Wasser, bis das Filtrat Barytsalzlösung nicht mehr trübt, verliert es die Hälfte der schwefligen Säure. MUSPRATT. Entwicklung von schwefliger Säure ist beim Kochen nicht bemerkbar. DÖPPING. — Mit Wasser auf 200° erhitzt, giebt es Krystallblättchen von metallischem Kupfer und eine Lösung, die schwefligs. und schwefels. Kupferoxyd hält. GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142). — Löst sich in wässriger schwefliger Säure, in Salzsäure und Ammoniak. BERTHIER. Die salzsaure Lösung ist braun, wird beim Verdünnen grün, giebt mit Kali einen braungelben Niederschlag, löst, bei Luftabschluß mit Kupfer gekocht, bedeutende

Mengen desselben und färbt sich mit Ammoniak hellblau. Bei wenig Salzsäure scheidet sich Kupferchlorür ab. RAMMELSBERG. ROGOJSKI. Nach MUSPRATT ist die salzsaure Lösung farblos, giebt mit Kali einen weißen und mit Ferrocyankalium einen weißen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Nach DÖPPING ist sie gelb und wird durch Kali schmutzig gelb gefällt. Die ammoniakalische Lösung ist intensiv blau. ROGOJSKI. DÖPPING. Löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure ohne Gasentwicklung schwierig zur farblosen Flüssigkeit. DÖPPING.

			CHEVREUL.	MUSPRATT. Früher.		MUSPRATT. Später.	BÖTTINGER.
3 Cu	190,5	49,29	50,46	56,28	54	52,25	49,75
2 O	32	8,28					
2 SO^2	128	33,12	32,18	28,56		29,76	34,44
2 H^2O	36	9,31	11,00	8,11			
$Cu^2.O^2.SO,Cu.O^2.SO,2H^2O$	386,5	100,00					

	RAMMELSBERG.	DÖPPING.	ROGOJSKI.	PÉAN DE ST.-GILLES.	SVENSSON.
3 Cu	49,09	49,76	49,35	49,24	49,14
2 O					
2 SO^2	34,88	33,23	34,60	32,93	
2 H^2O		10,68	9,90	9,53	

CHEVREUL gab die Formel $4Cu^2O,5SO^2,5H^2O$, MUSPRATT $Cu^2.O^2.SO,H^2O$. Zwar gab schon CHEVREUL an, daß alle Seine Präparate erhebliche Mengen von Kupferoxyd hielten, aber erst RAMMELSBERG zeigte, daß das Salz ein Oxydoxydulsalz ist, indem Er darin im Mittel 19,21 Proc. CuO und 37,11 Cu^2O fand (Rechn. 20,56 und 34,41). RAMMELSBERG's Formel wurde durch ROGOJSKI, PÉAN DE SAINT-GILLES und SVENSSON (der 37,68 Proc. Cu^2O fand) bestätigt. BÖTTINGER und DÖPPING gaben die Zusammensetzung $3Cu^2O.4SO^2,4H^2O$.

b. $Cu^2O,CuO,2SO^2,5H^2O$. — Leitet man schweflige Säure durch wässriges essigs. Kupferoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün und liefert einen leichten flockigen gelben Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche. PÉAN DE SAINT-GILLES. PARKMANN. — Löst sich nicht in Wasser, PARKMANN; leicht in überschüssiger schwefliger Säure und in Essigsäure mit schwach grüner Farbe; frisch gefällt in Kupferoxydsalzen mit smaragdgrüner Farbe. Löst sich in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe, in Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, Bildung von Chlorür und Chlorid. Kalilauge bildet ein grünliches Gemisch von Oxyd- und Oxydulhydrat, PÉAN DE SAINT-GILLES; kochendes Kali bildet schwarzes Oxyd. PARKMANN. S. auch a (7).

			PÉAN DE SAINT-GILLES.	PARKMANN.
3 Cu	190,5	43,25	43,37	50,47
2 O	32	7,26		
2 SO^2	128	29,07	28,93	23,15
5 H^2O	90	20,43	20,16	
$Cu^2.O^2.SO,Cu.O^2.SO,5H^2O$	440,5	100,01		

PARKMANN giebt die Formel $2CuO,SO^2,3H^2O$. MILLON u. COMMAILLE (*Compt. rend.* 57, 820; *J. B.* 1863, 277) fanden den Gehalt an Kupferoxydul von 7,6 bis 19,7 Proc. schwankend, obwohl der Gesammtgehalt an Kupfer mit der Formel von PÉAN DE SAINT-GILLES übereinstimmt. Auch nach SVENSSON wird die Zusammensetzung schwierig constant erhalten, da der Niederschlag zuerst grün ist, bei weiterem Einleiten von schwefliger Säure allmählich gelb, dann zu rothem Salz a wird.

F. *Schwefligsaures Kupferoxyd.* — Ist in der grünen Lösung von kohlens. Kupferoxyd in schwefliger Säure enthalten. BERTHIER. Vergl. E, a. — $4CuO,SO^2,7H^2O$.

— Man trägt Kupferoxydhydrat in mit schwefliger Säure gesättigten absoluten Weingeist. Grün, in Wasser unlöslich und durch Waschen damit nicht zersetzbar. MILLON u. COMMAILLE.

G. *Unterschwefelsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — Man versetzt die Lösung von b mit wenig Ammoniak. Spangrüner Niederschlag, Veilchensaft grünend. Zieht aus der Luft keine Kohlensäure an, wird beim Erhitzen zuerst satt grün, dann ockergelb. Sehr schwierig in Wasser löslich. HEEREN. — b. *Neutrales.* — Wie das Eisenoxydulsalz (III, 338). Triklinisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. Außerdem das Brachypinakoid ∞P$\breve{\infty}$, die Makrohemidomen 'P'∞ und ,P,∞, so wie die Tetartopyramiden 'P und ,P. Von den Domenflächen ist oft nur je eine vorhanden; die Pyramidenflächen stets sehr schwach entwickelt. — 0P : ∞P$\breve{\infty}$ = *69°57'; 0P : 'P'∞ = *114°4'; 0P : ,P,$\breve{\infty}$ = *120°52'; 0P : ,P = *92°45'; ∞P$\breve{\infty}$: ∞'P'∞ = 109°25'; ∞'P'∞ : ∞,P,∞ = 125°10'. GRAILICH u. MURMANN (*Wien. Akad. Ber.* 27, 171). Die Krystalle verwittern schwach, verknistern beim Erhitzen heftig und lassen 52,69 Proc. schwefels. Kupferoxyd (Rechn. 53,97). Sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. HEEREN (*Pogg.* 7, 181).

	a.		HEEREN.		b.		HEEREN.
4 CuO	318	59,55	60,36	CuO	79,5	26,90	26,43
S^2O^5	144	26,97	27,35	S^2O^5	144	48,73	48,10
4 H^2O	72	13,48	12,29	4 H^2O	72	24,37	25,47
$4CuO,S^2O^5,4H^2O$	534	100,00	100,00	$Cu.O^2.S^2O^4,4H^2O$	295,5	100,00	100,00

H. *Schwefelsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — α. $8CuO,SO^3,12H^2O$. — Man fügt zu Kupfervitriollösung so viel Kali, daß alles Kupfer gefällt wird, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, wäscht und trocknet. — Apfelgrünes Pulver. Wird in der Hitze unter Wasserverlust blau. Bei 149° entweichen 10,76 Proc. Wasser (6 At. = 11,59), zwischen 149 und 260° wieder 10,52 Proc. Entwässert färbt sich das Salz mit Wasser unter Wärmeentwicklung wieder schön grün. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 269). D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 23, 196) und KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 281) konnten dieses Salz nicht erhalten. Vergl. ε. — β. $5CuO,SO^3,6H^2O$. — Setzt man kaustisches Kali in geringem Ueberschuß zu einer nicht verdünnten Lösung von Kupfervitriol, so wird dieses Salz als hellblauer Niederschlag erhalten. Verliert in der Wärme 2 At. Wasser und wird olivengrün. D. SMITH.

	α.		KANE.
8 CuO	636	68,24	
SO^3	80	8,58	8,94
12 H^2O	216	23,18	21,28
$8CuO,SO^3,12H^2O$	932	100,00	

γ. $4CuO,SO^3,3H^2O$. — 1. Man fällt eine Kupfervitriollösung mit kaustischem Kali genau so, daß in der Flüssigkeit kein Kupferoxyd bleibt, oder man fällt sie unvollständig mit kohlens. Natron. D. SMITH. — 2. Man erhitzt das fünffach-gewässerte basische Salz ζ auf 200 bis 240°, wobei es 2 At. Wasser verliert und grasgrün wird. D. SMITH. — 3. Man bringt das feingepulverte Salz $2CuO,SO^3$ in kaltes Wasser, vermeidet jede Erwärmung, und trennt das grüne basische Salz γ vom gleichzeitig gebildeten Kupfervitriol durch Filtriren. ROUCHER (*J. Pharm.* [3] 37, 250; *J. B.* 1860, 193).

δ. $8CuO,2SO^3,7H^2O$. — 1. Man vermischt die verdünnte siedendheiße Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit den essigs. Salzen von Kali,

Natron, Ammoniak, Magnesia, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd oder Kadmiumoxyd. $6Na.O.C^2H^3O + 4Cu.O^2.SO^2 + 3H^2O = 3Na^2.O^2.SO^2 + 4CuO,SO^3 + 6H.O.C^2H^3O$. Schon in der Kälte bildet sich der Niederschlag, nur nicht mit essigs. Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd. Noch bei $^1/_{60000}$ an essigs. Natron ist die Trübung deutlich. Weder die Concentration der Lösungen noch die relative Salzmenge beeinflußt die Zusammensetzung des Niederschlages. — 2. Auch mit ameisens., propions. oder valerians. Natron giebt heiße verdünnte Kupfervitriollösung denselben Niederschlag. — 3. Essigs. Kupferoxyd wird mit den siedendheißen Lösungen von schwefels. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Strontian, Magnesia, Mangan-, Nickel-, Kobaltoxydul, Zink-, Kadmium- oder Silberoxyd vermischt. — 4. Man vermischt die siedendheißen Lösungen von essigs. und schwefelsaurem Kupferoxyd. Auch bei wiederholtem Eindampfen von essigs. Kupferoxyd mit wenig verdünnter Schwefelsäure, beim Vermischen von kaltem wässrigem ameisens. Kupferoxyd mit schwefels. Kali, Natron, Manganoxydul, Nickeloxydul, Zink- oder Kadmiumoxyd, oder von kaltem propions. oder valerians. Kupferoxyd mit siedenden Lösungen von schwefelsaurem Natron, Manganoxydul oder Kupferoxyd bildet sich dasselbe Salz. — Anfangs flockig, dann körnig, hellgrün; getrocknet und zerrieben fast von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur Spuren Wasser. In Wasser völlig unlöslich, löst es sich leicht in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure (nur bei wiederholtem Abdampfen wird daher die theoretische Menge erhalten); in Kupfervitriollösung löst es sich spurweise, nicht in wässrigem essigs. Natron, aber beim Kochen damit wird es allmählich zu schwarzem Kupferoxyd und wenig essigs. Kupferoxyd-Natron. CASSELMANN (*Anal. Zeitschr.* 4, 24; *J. B.* 1865, 272).

		Bei 100°.		CASSELMANN. a.	b.	c.	d.
8 CuO	636		68,95	67,98	67,78		68,72
2 SO^3	160		17,36	18,17	17,91	17,72	18,00
7 H^2O	126		13,69	13,85			13,28
$8CuO,2SO^3,7H^2O$	922		100,00	100,00			100,00

a aus Kupfervitriol und essigs. Natron, die Analyse nach Abzug von 0,69 Proc. essigs. Natron berechnet; b aus Kupfervitriol und ameisens. Natron; c aus essigs. Kupferoxyd und schwefels. Natron; d aus essigs. Kupferoxyd und Kupfervitriol, nach Abzug von 1,01 Proc. essigs. Kupferoxyd.

ε. $4CuO,SO^3,4H^2O$. — Natürlich als *Langit*. — 1. Man versetzt 4 At. Kupfervitriollösung mit 6 At. Kalilösung, wobei die Lösung noch nicht alkalisch wird. Vergl. ϑ. Der getrocknete Niederschlag ist mehr grün als blau; verliert bei 150° nicht an Gewicht, bei 182° langsam 1,22 Proc., bei schwachem Glühen noch 13,29. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 281). — 2. Beim Fällen von Kupfervitriol mit unzulänglichem Ammoniak. Bei etwas überschüssigem Ammoniak wird der Niederschlag krystallisch, aber schwärzt sich zugleich durch Beimengung von Kupferoxydhydrat. — Der Niederschlag, welcher in gelöstem schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak beim Verdünnen mit Wasser entsteht, hält im wasserfreien Zustande weit weniger Schwefelsäure (nur 7 bis 8 Proc.), ist also ein Gemenge des Salzes ε mit Kupferoxydhydrat. VOGEL u. REISCHAUER (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 3; *J. B.* 1859, 215). — 3. Man behandelt das grüne Pulver, welches sich bei gelindem Erhitzen des schwefels. Kupferoxyd-Ammoniaks bildet, mit Wasser. KANE. — 4. Metallisches Kupfer, mit wässrigem schwefels. Ammoniak bei Luftzutritt in Berührung, bildet dasselbe Salz ε mit wechselnden Mengen von Kupferoxydhydrat verunreinigt. VOGEL u. REISCHAUER. — 5. Man versetzt sehr überschüssige Kupfervitriollösung mit wenig Kali, kocht einige Zeit

und wäscht den entstandenen Niederschlag völlig aus. Glänzend grünes Pulver. Field (*Phil. Mag.* [4] 24, 123; *J. B.* 1862, 215). — Der Langit bildet krystallische Krusten. Die sehr kleinen Krystalle sind rhombisch und stellen die langgestreckte tafelförmige oder breitsäulenförmige Combination von den vertikalen Formen ∞P und $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, dem Doma $2P\bar{\infty}$ und der Basis $0P$ vor. — $\infty P = 123^{\circ}44'$; $0P : 2P\bar{\infty} = 128^{\circ}14'$. Spaltbar nach $0P$ und $\infty P\bar{\infty}$? Die Krystalle bilden Zwillinge nach ∞P, gleich dem Aragonit oder dem Weißbleierz. Spec. Gew. 3,48 bis 3,5. Härte 2,5 bis 3. Blau bis grünlichblau, glasglänzend.

			Kühn.	Kane.	Vogel u. Reischauer. Bei 100°.	Warrington. Cornwall.
4 CuO	318	67,66	67,66		67,70	67,31
SO^3	80	17,02	17,83	16,81	17,55	16,72
4 H^2O	72	15,32	14,51	15,73	14,75	15,25
$4CuO,SO^3,4H^2O$	470	100,00	100,00		100,00	100,29

Warrington u. Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 87). Andere Analysen: Maskelyne (*Phil. Mag.* [4] 27, 306; 29, 473), Pisani (*Compt. rend.* 59, 633), Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 51, 1, 127). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Edit., 665.

ζ. $4CuO,SO^3,5H^2O$. — Aus sehr verdünnter Kupfervitriollösung durch so viel Alkali, daß die Flüssigkeit eben alkalisch wird. D. Smith.

η. $7CuO,2SO^3,5H^2O$. — Natürlich als *Brochantit*. — 1. Man erhitzt Salz ϑ auf 250°. Hellgrünes Pulver. Reindel. — 2. Poröser Kalkstein erzeugt, in Kupfervitriollösung gelegt, warzenförmige Krystallanhäufungen von Brochantit. Becquerel (*Compt. rend.* 34, 573). — Der Brochantit krystallisirt rhombisch; die vertikalen Flächen, und unter ihnen besonders $\infty P\breve{\infty}$, herrschen vor und geben den Krystallen ein dick tafelartiges Aussehen. Oben liegen die beiden Domen $P\bar{\infty}$ und $P\breve{\infty}$, ersteres vorherrschend. — $\infty P = 104^{\circ}32'$; $P\bar{\infty} = 152^{\circ}37'$. Die vertikalen Flächen parallel der Hauptaxe gestreift. Spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$ vollkommen. Spec. Gew. 3,78 bis 3,79, Härte 3,5 bis 4. Glasglänzend, smaragd- bis schwarzgrün, durchsichtig bis durchscheinend. Die Zusammensetzung variirt merklich; s. die Analysen von Magnus (*Pogg.* 14, 141), Forchhammer (*J. pr. Chem.* 30, 396), Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 50, 360), Risse (*Pogg.* 105, 614), Pisani (*Compt. rend.* 59, 912), Warrington (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 85), Maskelyne (*Phil. Mag.* [4] 29, 475), Tschermak (*Wien. Akad. Ber.* 51, 1, 131), Field (*Phil. Mag.* [4] 24, 123), v. Kobell (*Münchn. Akad. Ber.* 2, 70), Domeyko (*Ann. min.* [6] 5, 460). Diese Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 664.

ϑ. $7CuO,2SO^3,7H^2O$. — 1. Man läßt frisch bereitete Kalilauge in siedende oder auch nur auf 40 bis 50° erwärmte überschüssige Kupfervitriollösung fließen. Es bilden sich schwarze Flocken, die sich allmählich in einen blaugrünen Niederschlag verwandeln. Reindel (*J. pr. Chem.* 100, 1; *J. B.* 1867, 303). Kupferoxydhydrat und frisch gefälltes kohlens. Kupferoxyd gehen unter einer Kupfervitriollösung in dieses Salz über. Proust (*A. Gehl.* 6, 567). Das durch Einfließen von Kupfervitriollösung in siedende Kalilauge dargestellte Oxydhydrat wird beim Kochen mit überschüssigem Kupfervitriol zu diesem Salz (nach D. Smith erhält man so Salz ι), das durch Glühen von salpeters. Kupferoxyd dargestellte Oxyd bleibt unverändert. Reindel. Ueberschüssiges schwarzes Kupferoxydhydrat verwandelt sich nach Roucher in kalter Kupfervitriollösung in ein feines, sehr blaß bläulichgrünes Pulver, das neben Schwefelsäure getrocknet $18CuO,7SO^3,28H^2O$ hält. Beim Verdampfen der mit Kupferoxyd gesättigten Kupfervitriollösung erhält man nach Leblanc (*J. Phys.* 55, 301) vierseitige Säulen, durch vierseitige Pyramiden beendigt. Die Krystalle sind vom Kupfervitriol auch durch ihre heller blaue Farbe unterschieden. Hünefeld (*Schw.* 50, 342). Es sind lebhaft grüne rhombische Prismen und Oktaeder oder krystallische Krusten, welche auf 17 At. CuO 6 At. SO^3 halten. Roucher. Vergl. auch Thomson (*Ann. Phil.* 17, 244). Auch beim Fällen von Kupfervitriol mit nicht hinreichendem Kali oder Ammoniak in der Kälte bildet sich ϑ. Proust (*Ann.*

Chim. 32, 34). KÜHN (*Schw.* 60, 343). BERZELIUS (*Gilb.* 40, 300. — *Berz. J. B.* 11, 176). Vergl. ε. — Der Niederschlag reißt schwefels. Kali mit nieder, nicht durch Waschen zu entfernen. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 29). — 2. Aus der mit Ammoniak übersättigten Kupfervitriollösung fällt an der Luft dasselbe Salz. KÜHN. — 3. Man behandelt schwefels. Kupferoxyd-Kali mit heißem Wasser oder kocht Kupfervitriollösung längere Zeit unter Zusatz von schwefels. Kali. Bei fortgesetztem Behandeln mit heißem Wasser bleibt ϑ. REINDEL. BRUNNER (*Pogg.* 15, 477). Vergl. ι und KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 281). — Blaugrünes Pulver. Verliert bei 120° nur 1 bis 2 Proc. hygroskopisches Wasser, bei 200° nichts, bei 250° 2 At. Wasser. REINDEL. GRAHAM. Bei stärkerem Erhitzen verändert sich das Salz ganz, so daß kochendes Wasser Kupfervitriol auszieht, PROUST, REINDEL; bei längerem Stehen mit Wasser vereinigen die Bestandtheile sich wieder. PROUST. — Unveränderlich in kochendem Wasser, leicht in Säuren löslich. REINDEL.

			BRUNNER (3).				
			Früher.	Später.		KÜHN.	REINDEL.
7 CuO	556,5	66,05	67,96	66,03	64,67	67,11	65,74
2 SO^3	160	18,99	18,65	18,11	15,84	18,36	18,75
7 H^2O	126	14,96				14,53	14,64
$7CuO,2SO^3,7H^2O$	842,5	100,00				100,00	99,13

Nach BRUNNER (*Pogg.* 32, 223) ist das nach (3) dargestellte Salz ein Gemenge.

ι. $3CuO,SO^3,2H^2O$. — 1. Man kocht die Lösung von 2 At. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 At. Zinkoxyd. BRUNNER. D. SMITH. REINDEL. Der Niederschlag ist frei von Zink. BRUNNER. REINDEL. — 2. Dieselbe Zusammensetzung hat nach PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 279) das nach ϑ (3) dargestellte basische Salz. Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des auf ziemlich analoge Weise gewonnenen chroms. Salzes, sowie daß FREESE (*Pogg.* 140, 86) Varietäten von diesem erhalten und analysirt hat, die Cr und S zu gleichen Atomen hielten. S. M. J. — 3. Das Salz $2CuO,SO^3$ verwandelt sich in kochendem Wasser in dieses Salz. ROUCHER. — 4. Man fällt überschüssige siedende Kupfervitriollösung durch kohlens. Natron, ²/₃-gesättigt-kohlens. Ammoniak oder basisch-kohlens. Magnesia. REINDEL. — Blaß blaugrün. Verändert sich nicht bei 270°. REINDEL (*J. pr. Chem.* 102, 204; 106, 376; *J. B.* 1867, 303; 1869, 281).

			BRUNNER.	REINDEL.	PERSOZ.	REINDEL.	
			(1)	(1)	(2)	(4)	(4)
3 CuO	238,5	67,28	65,61	65,8	68,05	66,34	66,17
SO^3	80	22,56	22,61	22,8	22,86	23,43	23,45
2 H^2O	36	10,16	11,78				
$3CuO,SO^3,2H^2O$	354,5	100,00	100,00				

Das von REINDEL nach (1) dargestellte und untersuchte Salz hielt noch Zink. — Die zuletzt aufgeführte Analyse bezieht sich auf mittelst kohlens. Ammoniak dargestelltes Salz.

ϰ. $6CuO,2SO^3,5H^2O$. — 1. Man fällt überschüssige siedende Kupfervitriollösung durch Ammoniak und wäscht vollständig aus. REINDEL. — 2. Bildet sich gleichzeitig mit Kupfervitriol beim Aussetzen des Salzes $2CuO,SO^3$ an feuchte Luft. ROUCHER. — Schön blaugrün. Erleidet keine Veränderung bei 270°, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. REINDEL.

			REINDEL (1).
6 CuO	477	65,62	66,63
2 SO^3	160	22,00	21,67
5 H^2O	90	12,38	
$6CuO,2SO^3,5H^2O$	727	100,00	

λ. $2CuO,SO^3$. — Man erhitzt Krystalle von schwefels. Kupferoxyd mehrere Stunden bis zum dunklen Rothglühen im Platintiegel und erhält ein orangegelbes amorphes Pulver, das sich in trockner Luft nicht verändert. Ueber sein Verhalten gegen feuchte Luft s. ϰ, gegen kaltes Wasser s. γ, gegen heißes Wasser s. ι. ROUCHER (*J. Pharm.* [3] 37, 249; *J. B.* 1860, 193).

b. *Neutrales.* — α. *Wasserfreies.* — Wird beim Einwirken von kaltem Vitriolöl auf Kupfer in verschlossenen Gefäßen in farblosen durchsichtigen Krystallen erhalten, BARRUEL (s. III, 630), durch gelindes Erhitzen der wasserhaltenden Krystalle als weiße, undurchsichtige, zerreibliche Masse. Spec. Gew. 3,572, KARSTEN, 3,53. FILHOL. Verliert bei dunkler Rothgluth die Hälfte der Säure, ROUCHER, bei heftigem Glühen alle; theils als schweflige Säure und Sauerstoff, GAY-LUSSAC, theils als Schwefelsäureanhydrid. BUSSY. — Durch Wasserstoff, ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 74), und Kohlenoxyd, STAMMER (*Pogg.* 82, 136; *J. B.* 1851, 307), wird es in der Glühhitze zu Kupfer reducirt. Bei dunklem Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt es Kohlensäure und schweflige Säure, genau zu gleichen Maßen, während schwefelfreies Kupfer bleibt. $Cu.O^2.SO^2 + C = Cu + CO^2 + SO^2$. Bei heftigerem Glühen bleibt unter stürmischer Gasentwicklung ein Gemenge von Kupfer und Schwefelkupfer. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 69). — Im Phosphorwasserstoffstrome gelinde erhitzt, wird es unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure braun, dann zu einem schwarzen Gemenge von Phosphorkupfer und Kupfersulfür nach wechselnden Verhältnissen. H. ROSE (*Pogg.* 24, 330). — Absorbirt rasch unter heftiger Wärmeentwicklung fast 2 At. Chlorwasserstoffgas, ohne daß dabei Wasser frei wird, und bildet eine dunkel-chokoladebraune Masse, welche bei stärkerem Erhitzen alle Salzsäure rasch wieder entwickelt, aber in Wasser gelöst Krystalle von Kupferchlorid liefert, während freie Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. KANE (*Phil. Mag. J.* 8, 353; *Ann. Pharm.* 19, 1). — Nimmt, mit Wasser befeuchtet, unter einer Wärmeentwicklung von 135° und unter blauer Färbung dasselbe auf. GRAHAM. An feuchter Luft zieht es in drei Tagen 5 At. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 436). Die farblose Lösung des trocknen schwefels. Kupferoxyds in Vitriolöl färbt sich in Berührung mit Stickoxyd schön violett oder violettblau. Die Flüssigkeit wird durch Verdünnung mit Wasser, so wie durch oxydirende Mittel, wie Untersalpetersäure, Salpetersäure, salpeters. Salze und schwefels. Manganoxyd, aber nicht durch salpetrigs. Salze, sogleich entfärbt. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. méd.* 11, 504). — JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 643) vermochte diese violette Verbindung nicht zu erhalten und vermuthet Eisenvitriol in dem angewandten Kupfervitriol. Aber die Färbung ist ganz verschieden und zeigt sich auch bei reinem Kupfervitriol, in rectificirtem Vitriolöl vertheilt. GMELIN.

β. *Gewässert.* — αα. CuO,SO^3,H^2O. — Bleibt beim Erwärmen von γγ auf 38° im Vacuum als grünweiße zerreibliche Masse, welche erst zwischen 221 und 242° ihr Wasser unter weißer Färbung verliert. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 419). Verhält sich gegen Chlorwasserstoffgas wie α. KANE.

ββ. $CuO,SO^3,2H^2O$. — Das Salz γγ verliert im Vacuum neben Schwefelsäure zwischen 19 und 21° in 7 Tagen so viel Wasser, daß mit 1 At. wasserfreiem Salz 34,57 Th. Wasser (Rechn. 36) verbunden bleiben. GRAHAM.

γγ. $CuO,SO^3,5H^2O$. — *Kupfervitriol, blauer Vitriol.* Natürlich als *Chalcanthit.* — *Bildung.* 1. Kupfer zerfällt mit wässriger schwefliger Säure bei

abgehaltener Luft in einem halben Jahre in schwefels. Kupferoxyd und Schwefelkupfer. BARRUEL. $2Cu + 2SO^2 = Cu.O^2.SO^2 + CuS$. — 2. Beim Erhitzen des Kupfers mit Vitriolöl bilden sich schwefels. Kupferoxyd und schweflige Säure. Doch wirkt ein Theil der schwefligen Säure auf das Kupfer, daher dem zurückbleibenden schwefels. Kupferoxyd Schwefelkupfer beigemengt ist. S. Kupferoxysulfid (III, 620). Auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei abgehaltener Luft erzeugt Schwefelsäure langsam schwefels. Kupferoxyd unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer. Nach mehreren Wochen zeigt sich etwas bräunliches Pulver von Schwefelkupfer, das bis zum fünften Monat zunimmt; zugleich setzen sich wasserhelle, mit blauer Farbe in Wasser lösliche Krystalle von *a* an die Wände. Erst nach $^1/_2$ Jahr zeigt die farblose Flüssigkeit starken Geruch nach schwefliger Säure; sie bläut sich durch Wasser, hält also wasserfreies schwefels. Kupferoxyd in Vitriolöl gelöst. Also wird die schweflige Säure anfangs völlig verbraucht, um mit dem übrigen Kupfer schwefels. Kupferoxyd und Schwefelkupfer zu bilden. BARRUEL (*J. Pharm.* 20, 15). Selbst ein Gemisch von 60 Tropfen Vitriolöl mit 6 Unzen Wasser, mit Kupfer 69 Tage in einer Flasche eingeschlossen, liefert eine zwar farblose, aber sich mit Ammoniak bläuende Flüssigkeit, während das Kupfer mit einer schwarzen Schicht bedeckt ist. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* 8, 229). — 3. Bei Luftzutritt oder Zusatz von Salpetersäure erfolgt Oxydation und Lösung des Kupfers auch in verdünnter Säure. — 4. Kupfersulfür bildet, an der Luft erhitzt, schwefels. Kupferoxyd und Kupferoxyd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur liefern manche Schwefelkupfer haltende Erze in Berührung mit Luft und Wasser Kupfervitriol.

Darstellung. 1. Man erhitzt 1 At. Kupfer mit höchstens 2 At. Vitriolöl zur Trockne, zieht mit heißem Wasser aus, filtrirt vom Kupfer und Schwefelkupfer ab und erkältet das Filtrat zum Krystallisiren. 32 Th. Kupfer auf 98 Th. Vitriolöl; dieses kann mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser verdünnt sein. — 2. Man erhitzt 3 At. Kupfer mit 3 Vitriolöl, 1 Salpetersäure und Wasser. 32 Th. Kupfer, 49 Vitriolöl, 450 Wasser, 55,7 Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. werden an einen warmen Ort gestellt, bis sich das meiste Kupfer gelöst hat, dann einige Zeit im Kochen erhalten, filtrirt und erkältet. So erhält man 120 bis 126 Th. krystallisirten Vitriol, frei von Salpetersäure [und Eisen]. ANTHON (*Repert.* 81, 344). — Im Großen wird Kupfervitriol bereitet: 3. Indem man Kupfer der Einwirkung der Luft und verdünnter Schwefelsäure zugleich aussetzt. — 4. Man röstet natürliches oder künstliches Schwefelkupfer und zieht das gebildete schwefels. Kupferoxyd mit Wasser aus. — 5. Man oxydirt Kupferabfälle oder Kupferhammerschlag im Flammofen und löst in verdünnter Schwefelsäure. — 6. Man röstet kupferhaltigen Eisenkies, zieht mit Wasser aus, fällt durch Schwefelwasserstoff und oxydirt das Schwefelkupfer. — 7. Durch Lösen von Malachit in Schwefelsäure. — 8. Als Nebenproduct bei der Silberscheidung und bei dem Ziervogel'schen Silberextractionsverfahren. — Der eisenhaltige Kupfervitriol wird *gereinigt*, indem man ihn bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt, wodurch das Eisenoxydul zu Oxyd wird, und dann mit Wasser auszieht; oder indem man die wässrige Lösung mit kohlens. Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat digerirt, oder indem man vor dem Krystallisiren mit Salpetersäure erhitzt. H. WURTZ (*Sill. Am. J.* [2] 26, 367; *J. B.* 1858, 199) kocht die Lösung mit Bleihyperoxyd und fällt das gebildete Eisenoxyd durch Kochen mit kohlens. Baryt. — Ueber fremde Substanzen in Kupfervitriol s. v. LEUCHTENBERG (*Petersb. Akad. Bull.* 6, 129; *J. B.* 1847 u. 1848, 1022).

Schießt aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in lasurblauen, durchsichtigen Krystallen an, welche dem triklinischen System angehören. (Fig. 4 bis 7, von denen die letzte eine Horizontalprojection von Fig. 6 in vergrößertem Maßstabe ist.) Die Krystalle sind von prismatischem Habitus. Wohl ohne Ausnahme sind in allen Krystallen die beiden Prismenflächen T = ∞,'P und P = ∞P', sammt dem Pinakoid ∞P$\bar{\infty}$ (a) vorhanden. Häufig erscheint auch das Brachypinakoid b (auf Fig. 7 an der rechten Seite fälschlich mit *t* bezeichnet) und das Brachy-

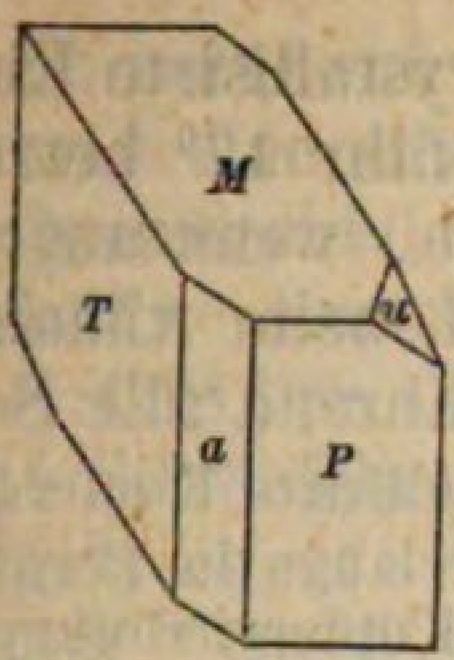


Fig. 4.

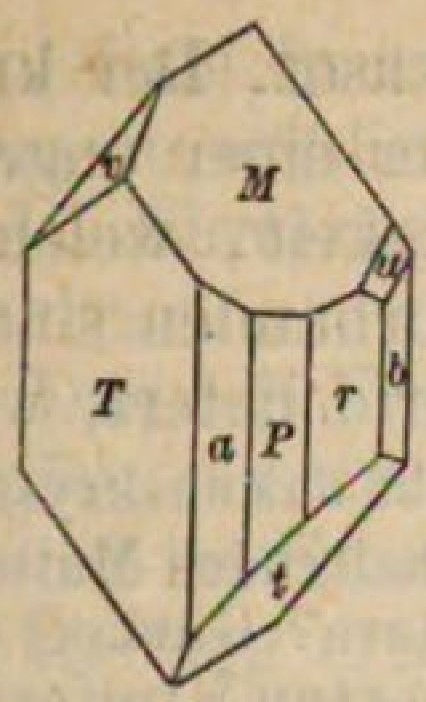


Fig. 5.



Fig. 6.

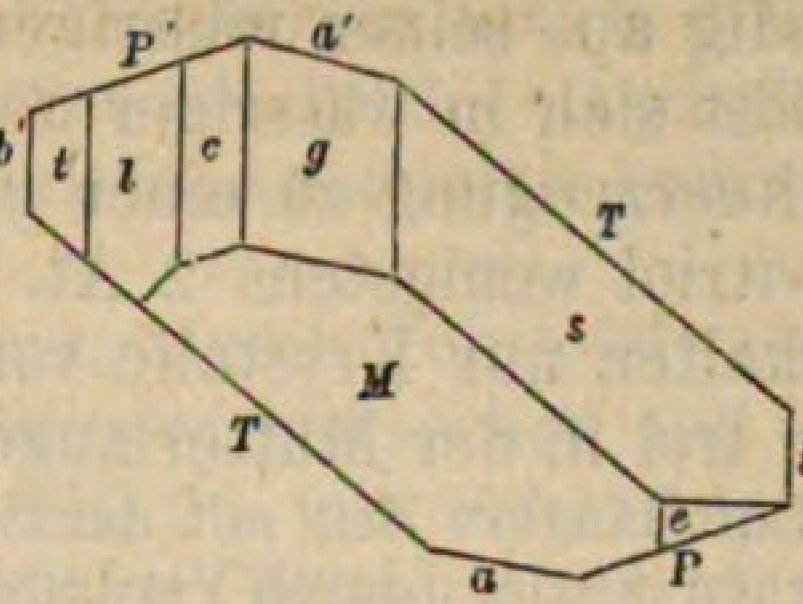


Fig. 7.

prisma ∞P,'2̆; seltener das Makroprisma ∞,'P2̄. Oben herrscht meistens die Tetartopyramide P' (M) vor; c nimmt man als Basis; g wird dann das Hemibrachydoma ,P'∞̆ und s das Hemibrachydoma 2,P'∞̆ sein. Ferner ist e = 3P'3̆; u = 2P'2̆; v = 2'P2̆; l = 'P,∞̆; t = 2'P,∞̆. — T : P = 123°10'; a : b = *100°41'; a : c = 105°38'; b : c = 94°22'; p : a = 155°28'; T : a = 132°39'; P : b = *110°10'; T : b = 126°40'; M : a = 125°50'; M : b = *103°27'; g : a = *109°30'; M : P = *127°40'; b : v = 138°46'; b : u = 124°58'; M : e = 144°7'; b : l = 121°41'; b : g = 135°10'; b : t = 139°12'. Spaltbar sehr unvollkommen nach M und P. Naumann (*Lehrbuch der Krystallographie*, Leipzig 1830, 2, 142). — Krystallisirt mit anderen Vitriolen zusammen, nicht selten in anderen Formen. Krystalle, welche mindestens 7 At. Kupfer auf 1 At. Magnesium oder Zink halten, haben die Form des Kupfervitriols; wenn sie wenigstens 1 At. Magnesium oder Zink auf 1 At. Kupfer halten, die des Eisenvitriols. Die gleichzeitig Eisen und Kupfer haltenden haben gewöhnlich die Form des Eisenvitriols, erst bei 18 At. Kupfer auf 1 At. Eisen die des Kupfervitriols. Rammelsberg (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 12). Die mit wenigstens 23 At. Kupferoxyd auf 1 At. Nickeloxydul, mit wenigstens 13 auf 1 Zinkoxyd, mit wenigstens 8 auf 1 Eisenoxydul zeigen Kupfervitriolform. Für den Uebergang von Kupfer- in Eisenvitriolform zeigt der Gehalt des gemischten Vitriols an Nickeloxydul einen Sprung von 1,2 auf 18,3 Proc., der Gehalt an Zinkoxyd einen Sprung von 2,3 auf 18,9 Proc., der Gehalt an Eisenoxydul einen Sprung von 2,8 auf 11,9 Proc. Weltzien (*Ann. Pharm.* 91, 293; *J. B.* 1854, 15). S. auch die Citate (III, 25), δδ und Kupfer mit den einzelnen Metallen. — Spec. Gew. 2,274, Kopp; 2,286, Filhol; bei 3°,9 2,242 bis 2,290, Playfair u. Joule; 2,302, Buignet; 2,26. Schiff. — Die Krystalle verwittern an trockner Luft oberflächlich. S. besonders Pape (*Pogg.* 133, 364; *J. B.* 1867, 2). Ueber ihr Verhalten im Vacuum und beim Erhitzen s. α und β, αα und ββ. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem, in 1/2 Th. kochendem Wasser. 1 Th. der Krystalle löst sich bei

4°	19°	31°	37°,5	50°	62°,5	75°	87°,5	100°	104°
in 3,32	2,71	1,84	1,7	1,14	1,27 [?]	1,07	0,75	0,55	0,47

Th. Wasser. Brandes u. Firnhaber. Sie lösen sich bei 17°,5 in 2,412 Th. Wasser. Karsten. — 100 Th. Wasser lösen bei

9°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
31.61	36.95	42,31	48,81	56,90	65,83	77,39	94,60	118,03	156,44	203,32

Th. krystallisirtes Salz. Poggiale (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 463). 100 Th. Wasser lösen bei 0° 17, bei 20° 24,3, bei 35° 28,6, bei 54° 36,1 Th. wasserfreies Salz. Tobler (*Ann. Pharm.* 95, 193; *J. B.* 1855, 310). 100 Th. der bei 11 bis 14° gesättigten Lösung halten 16,23 Th. wasserfreies Salz. v. Hauer (*J. pr. Chem.* 103, 114; *J. B.* 1868, 36). Die gesättigte Lösung gefriert bei —2°. Rüdorff (*Pogg.* 122, 341). — Ueber den Einfluß, den Gegenwart von anderen Salzen auf die Löslichkeit ausübt, s. Pfaff (*Ann. Pharm.* 99, 224; *J. B.* 1856, 275), Diacon (*Mém. de l'acad. des sciences de Montpellier* 6, 1, 45; *J. B.* 1866, 61). — Ueber das spec. Gew. der wässrigen Lösung s. Michel u. Krafft (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 471; *J. B.* 1854, 295), Schiff (*Ann. Pharm.* 108, 326; *J. B.* 1858, 38), Gerlach (*Dingl.* 181, 129; *J. B.* 1866, 129). Ueber den Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit s. Sorby (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 538; *J. B.* 1863, 95). — 100 Th. einer bei 15° gesättigten Lösung in Weingeist von 40 Gewichtsproc. halten 0,25 Th. krystallisirtes Salz. Schiff (*Ann. Pharm.* 118, 362). — Eisessig fällt den Kupfervitriol

vollständig aus seiner wässrigen Lösung. PERSOZ. Der krystallisirte Kupfervitriol löst sich in wässriger Salzsäure unter einer ungefähr 17° betragenden Kälteerzeugung zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn auf 1 At. Kupfervitriol wenigstens 2 At. Salzsäure vorhanden sind, beim Abdampfen und Erkalten nur Krystalle von Kupferchlorid liefert, während alle Schwefelsäure frei in der Mutterlauge bleibt. Bleibt das auskrystallisirte Kupferchlorid an der Luft längere Zeit mit der Schwefelsäure haltenden Mutterlauge in Berührung, so entstehen wieder [durch Verdunsten der Salzsäure? GMELIN] Kupfervitriolkrystalle. Leitet man Chlorwasserstoffgas über gepulverten Kupfervitriol, so absorbirt er unter Wärmeentwicklung und Freiwerden von Wasser rasch etwas über 2 At. Chlorwasserstoff (wegen des frei werdenden Wassers) und bildet eine grasgrüne und, wo sich das Salz stärker erhitzte, braune Masse, welche wegen freier Salzsäure stark raucht, sehr sauer und sehr zerfließlich ist. KANE. — Auf nassem Wege zersetzt sich der Kupfervitriol mit Salmiak in schwefels. Ammoniumkupferoxyd und Kupferchlorid, A. VOGEL, KARSTEN; mit Kochsalz in schwefels. Kupferoxyd [-Natron?] und Kupferchlorid, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 390); mit salpeters. Kali oder Natron in schwefels. Kupferoxydkali oder -Natron und salpeters. Kupferoxyd. Ueber die zersetzende Wirkung des Zinks auf die Lösung s. Kupferoxydsalze (III, 601), über die des Phosphors s. daselbst und Phosphorkupfer (III, 611 u. 612).

			THOMSON.	BERZELIUS.	PROUST.	PIERRE.
CuO	79,5	31,86	32	32,13	32	31,75
SO^3	80	32,07	32	31,57	33	32,24
5 H^2O	90	36,07	36	36,30	35	35,90
$Cu.O^2.SO^2,5H^2O$	249,5	100,00	100	100,00	100	99,89

PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 251). Analysen des natürlichen s. ROSE (*Pogg.* 27, 318).

δδ. $CuO,SO^3,6H^2O$. — Eine übersättigte Lösung von Kupfervitriol läßt in Berührung mit einem Krystall des quadratischen Salzes $Ni.O^2.SO^2,4H^2O$ bei gewöhnlicher Temperatur quadratische Krystalle von schwefels. Kupferoxyd mit 6 At. Wasser entstehen. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 66, 497; *J. B.* 1868, 45). — *εε*. $CuO,SO^3,7H^2O$. — Wie *δδ*, aber unter Anwendung eines Eisenvitriolkrystalls. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 65, 1249; *J. B.* 1867, 152).

I. *Schwefelkohlenstoff-Kupfer?* — Leitet man Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer, so wird nach CLUZEL der Kohlenstoff auf der Oberfläche des Kupfers abgeschieden, nach BERTHOLLET, THÉNARD und VAUQUELIN verbindet sich der Schwefelkohlenstoff als Ganzes mit dem Kupfer zu einem glänzend schwarzen Körper, welcher mit Salpetersäure behandelt Kohle läßt.

K. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer.* — Kupferoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschuß des Calciumsalzes mit dunkelbrauner Farbe löslich, nach dem Trocknen schwarz, bei der Destillation Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel entwickelnd und Kupfersulfür lassend. BERZELIUS.

Das Kupfersalz der *Sulfophosphorsäure*, $H^3.O^3.PS$, zersetzt sich sehr leicht. WURTZ (*Compt. rend.* 24, 288; *J. B.* 1847 u. 1848, 363).

L. *Schwefelphosphorkupfer.* — a. $2Cu^2S,P^2S$. — Bleibt beim Glühen von d in einer Retorte als leberbraunes Pulver. — b. Cu^2S,P^2S. — Kupfersulfür nimmt beim Erwärmen mit Schwefelphosphor, P^2S, nichts auf; aber bei gelindem Glühen von c in einer Retorte bleibt unter Entwicklung erst von P^2S, dann von einem schwefelreicheren Schwefelphosphor die leberbraune Verbindung b, die beim Reiben heller wird und beim Glühen an

der Luft unter schwachem Leuchten (ohne Phosphorflamme) in schweflige Säure und eine schwarze oxydirte Masse verwandelt wird. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Einwirken von P^2S auf in Ammoniak gelöstes Kupferchlorür. BERZELIUS.

c. CuS,P^2S. — Das aus Kupfervitriollösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird im Kugelrohr nach III, 26 mit Schwefelphosphor behandelt. Die Verbindung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, so daß der überschüssige Schwefelphosphor fast überdestillirt; der Rest wird durch sehr gelindes Erwärmen verjagt. Erst nach dem Erkalten wird die Verbindung herausgenommen; sie hält einige härtere Körner von unverbundenem Schwefelkupfer beigemengt. — Schwarzbraun, nach dem Pulvern heller braun. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Phosphorflamme und läßt ein hell leberbraunes Pulver. Zeigt bei der Destillation das bei b angeführte Verhalten. Löst sich nicht in verdünnter, aber etwas mit dunkelgelber Farbe in heißer conc. Salzsäure, daraus durch Wasser völlig in dunkelbraunen Flocken fällbar. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 252). — d. $2Cu^2S,P^2S^3$. — Aus der Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak durch Natronschwefelleber gefälltes Zweifach-Schwefelkupfer wird nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum wie c mit Schwefelphosphor P^2S behandelt. Die Verbindung erfolgt ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung; man verjagt den Ueberschuß des Schwefelphosphors durch möglichst gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrome. — Dunkelgelbes Pulver. — Entwickelt in der Retorte bei anfangendem Glühen 2 At. Schwefel und läßt die Verbindung a. Läßt sich an der Luft anzünden und verbrennt mit schwacher Phosphorflamme zu einer glänzenden, nach schwefliger Säure riechenden Masse. BERZELIUS.

	c.		BERZELIUS.		d.		BERZELIUS.
Cu	63,5	33,51	37,57	4 Cu	254	53,36	51,54
2 P	62	32,72	30,60	2 P	62	13,03	13,09
2 S	64	33,77	30,16	5 S	160	33,61	35,17
CuS,P^2S	189,5	100,00	98,33	$2Cu^2S,P^2S^3$	476	100,00	99,80

c hielt etwas freies Schwefelkupfer beigemengt; d etwas der Verbindung f. Daher die Ungenauigkeiten der Analysen. BERZELIUS.

e. $8CuS,P^2S^5$. — Bleibt bei gelindem Erhitzen von f als gelbes Pulver. BERZELIUS. — f. $2CuS,P^2S^5$. — Entsteht bei gelindem Erwärmen von 2 At. von c mit 4 At. Schwefel, wobei sich 1 At. P^2S verflüchtigt: $2(CuS,P^2S) + 4S = 2CuS,P^2S^5 + P^2S$. Falls die Hitze etwas zu hoch steigt, wird auch P^2S^5 ausgetrieben, und es bleibt f. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 278).

			BERZELIUS.
8 Cu	508	50,52	52,05
2 P	62	6,29	7,27
13 S	416	42,19	40,68
$8CuS,P^2S^5$	986	100,00	100,00

Kupfer und Selen.

A. *Halb-Selenkupfer.* Cu^2Se. — Natürlich als *Berzelianit.* — 1. Durch Erhitzen von Kupfer mit Selen, wobei Feuerentwicklung eintritt. BERZELIUS. — 2. Durch Glühen von B in verschlossenen Gefäßen. BERZELIUS. —

3. Man kocht Kupferoxydsalzlösungen mit schwefliger Säure und Selen. PARKMANN (*Sill. Am. J.* [2] 33, 334; *J. B.* 1861, 126). — Nach (1) und (2) dunkel stahlgrau, von dichtem Bruche, weit unter der Glühhitze schmelzbar; nach (3) schwarzes Pulver. — Verliert lange an der Luft erhitzt nur einen Theil seines Selens und läßt graues, sprödes, leicht schmelzbares Kupfer. BERZELIUS. — Der *Berzelianit* ist metallglänzend, silberweiß oder ein schwarzblaues Pulver von 6,71 spec. Gew. Analysen: BERZELIUS (*Afhandlingar* 6, 42), NORDENSKJÖLD (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1866, Nr. 10; *J. B.* 1867, 977).

			PARKMANN. (3)	BERZELIUS. Småland.
2 Cu	127	61,53	62	64
Se	79,4	38,47		40
Cu^2Se	206,4	100,00		104

B. *Einfach-Selenkupfer.* — 1. Durch Fällung von Kupfervitriol mit Selenwasserstoff. BERZELIUS. — 2. Man leitet Selendampf über erhitztes Kupferblech. LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 95). Vergl. A. — Nach (1) schwarze Flocken, beim Trocknen dunkelgrau werdend und durch den Strich Metallglanz annehmend. Verliert beim Erhitzen die Hälfte des Selens. BERZELIUS. Nach (2) grünlichschwarze krystallische Masse von 6,665 spec. Gew. LITTLE. Auch das spec. Gew. stimmt also mit A. S. M. J.

			LITTLE (2).
Cu	63,5	44,44	44,03
Se	79,4	55,56	
CuSe	142,9	100,00	

C. *Selenigsaures Kupferoxydul.* — Durch Digestion des Kupferoxydulhydrats mit wässriger seleniger Säure. — Weißes, in Wasser unlösliches Pulver. BERZELIUS.

D. *Selenigsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — Man schlägt Kupfervitriol durch selenigs. Ammoniak nieder, welches überschüssiges Ammoniak enthält. — Pistaciengrün, wird in der Hitze schwarz, verliert das Wasser, dann unter Aufschäumen alle Säure. Nicht in Wasser, aber in Ammoniak löslich. — b. *Einfach.* — Beim Vermischen einer warmen wässrigen Lösung von Kupfervitriol mit halbgesättigt-selenigs. Ammoniak entstehen käsige gelbliche Flocken, die sich in kleine seidenartige grünblaue Krystalle verwandeln. BERZELIUS. Dieselben werden beim Trocknen über Vitriolöl blau, MUSPRATT (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 66; *J. B.* 1849, 251), in der Hitze unter Verlust von Wasser leberbraun, worauf sie schmelzen, sich schwärzen und unter Aufkochen alle Säure verlieren. Nicht in Wasser und wässriger seleniger Säure löslich. BERZELIUS.

			MUSPRATT.	
3 CuO	238,5	40,38	40,55	
3 SeO^2	334,2	56,58	56,03	
H^2O	18	3,04	3,42	3,18
$3(Cu.O^2.SeO),H^2O$	590,7	100,00	100,00	

E. *Selensaures Kupferoxyd.* — Selensäure bildet mit Kupferoxyd bei allen im Bereiche der Versuche liegenden Temperaturen ein und dieselben Krystalle, welche schön blau, durchsichtig, glänzend, luftbeständig und [wie schon MITSCHERLICH (*Pogg.* 11, 330) fand] mit Kupfervitriol isomorph sind. Nicht flächenreicher als die des Kupfervitriols, wie WOHLWILL (*Dissert.* 22) angegeben hatte. Bezeichnung der Flächen wie beim Kupfervitriol. — a : T = *154°8'; a : b = 101°24'; P : b = *109°41'; b : T = 127°16'; P : T = 123°3'; a : t = 92°0';

a : v = 121°30′; v : t = 146°31′; a : M = *120°51′; M : g = 129°23′; a : u = 110°54′; b : t = 139°34′; b : v = 139°20′; v : M = 117°43′; v : u = 97°53′; M : u = 158°10′; b : M = *102°57′; b : u = 124°47′; P : M = *127°38′; T : M = 108°27′. Die Krystalle nach der Hauptaxe gedehnt, aber zugleich tafelförmig durch überwiegende Ausdehnung der Flächenpaare a und T, welche eine sehr stumpfe Kante bilden. Die Flächen in der Zone der Hauptaxe mehr oder weniger stark gestreift, u ist immer matt, die anderen Flächen glänzend. Keine deutliche Spaltbarkeit. — Spec. Gew. 2,559. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 25).

Kupfer und Jod.

A. *Kupferjodür.* — 1. Man erhitzt fein vertheiltes Kupfer mit Jod. Nach RENAULT (*Compt. rend.* 59, 319; *J. B.* 1864, 279) bedeckt eine der Wirkung von Joddämpfen oder Jodlösung ausgesetzte Kupferplatte sich mit weißem krystallischen Jodür. — 2. Conc. Jodwasserstoffsäure löst beim Erhitzen Kupfer unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Jodür. H. ROSE. Das Jodür fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur krystallisch nieder, sobald die Flüssigkeit sich an der Luft durch freies Jod zu färben beginnt. MEUSEL (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 123). — 3. Man fällt die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure durch Jodkalium. SARPHATI. Bei zu viel Salzsäure bleibt etwas Jodkupfer gelöst, bei zu wenig kann Kupferchlorür mit ausfallen. BUCHNER (*Repert.* 78, 8). — 4. Man fällt ein gelöstes Kupfersalz durch Jodkalium. Hierbei wird die Hälfte des Jods frei; $2(Cu.O^2.SO^2) + 4KJ = 2(K^2.O^2.SO^2) + Cu^2J^2 + J^2$. Daher ist der Niederschlag mit Weingeist zu waschen. BERTHEMOT. — 5. Man fällt eine Lösung des Kupfervitriols, die mit hinreichend schwefliger Säure versetzt ist, durch Jodkalium: $2Cu.O^2.SO^2 + 2KJ + SO^2 + 2H^2O = K^2.O^2.SO^2 + 2H^2.O^2.SO^2 + Cu^2J^2$. DUFLOS (*Ann. Pharm.* 39, 253). — 6. Man fällt die wässrige Lösung von 1 At. Kupfervitriol und wenigstens 1 At. Eisenvitriol durch Jodkalium: $2Cu.O^2.SO^2 + 2Fe.O^2.SO^2 + 2KJ = K^2.O^2.SO^2 + Fe^2.O^6.(SO^2)^3 + Cu^2J^2$. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 427). — 7. BECQUEREL erhielt auf galvanischem Wege Oktaeder, MEUSEL bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kupfersulfür Tetraeder von Jodkupfer.

Das gefällte Kupferjodür ist gewöhnlich ein schwach bräunlichweißes, das nach (2) dargestellte ein weißes Pulver; das nach (1) dargestellte ist am Licht weit weniger veränderlich als das Bromür und Chlorür. RENAULT. — Spec. Gew. 4,41. SCHIFF. — Beim Erhitzen entwickelt das lufttrockne 4 Proc. Wasser (1 At. = 4,52), und schmilzt in der Glühhitze zu einer braunen Masse, deren Pulver grün ist. SOUBEIRAN. Beim Glühen im Wasserstoffstrome wird es nur unvollständig zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beim Glühen mit Braunstein zerfällt es in Jod und Kupferoxyd. SOUBEIRAN. Mit Salpetersäure giebt es Jod, Stickoxyd und salpeters. Kupferoxyd, mit Vitriolöl Jod, schweflige Säure und schwefels. Kupferoxyd. SOUBEIRAN. — Durch Kochen mit Wasser und Zink, Zinn oder Eisen erhält man metallisches Kupfer und gelöstes Jodmetall. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 614). Die Zersetzung mit Zink ist vollständig. JÖRGENSEN. Wässrige Alkalien bilden, unter Abscheidung von Kupferoxydul, Jodmetall; auch kohlens. Kali oder Natron unter Freiwerden von Kohlensäure. Kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia, so wie Thonerde, wirken nicht zersetzend. BERTHEMOT. Das am Lichte veränderte, sowie das unveränderte Jodür sind unlöslich in Lösungen von Chlornatrium, Salpeter, schwefligs. Natron, Bromkalium und Salmiak, aber löslich in Ammoniak, unterschwefligs. Natron, Cyankalium, sowie in

verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure. Eine jodirte und dem Licht ausgesetzte Kupferplatte färbt sich beim Eintauchen in sehr verdünntes salpeters. Quecksilberoxyd (durch Zusatz von schwefels. Ammoniak zu erreichen) an den veränderten Stellen ziegelroth, an den nicht veränderten grünlich. Renault. — Mit sehr wenig Quecksilberjodid gemischt wird es bei 40° roth, bei 70° schwarz, beim Abkühlen nimmt es die ursprüngliche Farbe wieder an. Meusel.

	Bei 120°.		S. M. Jörgensen.
2 Cu	127	33,33	33,1
2 J	254	66,67	66,8
Cu^2J^2	381	100,00	99,9

B. *Kupferhyperjodid?* — Digerirt man Kupferjodür mit weingeistiger Jodlösung bei etwa 30°, so lösen sich erhebliche Mengen des Jodürs. Die Lösung hält sehr nahe 1 At. Cu^2J^2 auf 18 At. Jod. In der Hitze wird das Jodür wieder gefällt. Die mit Weingeist versetzte Kupferlösung wird nicht durch Wasser gefällt; dagegen wird alles Jodür durch weingeistiges Jodkalium abgeschieden. Beim Schütteln der Lösung mit Quecksilber wird Quecksilberjodür gebildet, die filtrirte Flüssigkeit ist grün und hält ein Kupferjodid-Doppelsalz. S. M. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 2, 347).

C. *Jodsaures Kupferoxyd.* — a. $6CuO,3J^2O^5,2H^2O$. — Geglühtes Kupferoxyd verwandelt sich beim Uebergießen mit Jodsäure ohne sichtbare Veränderung in dieses Salz. Verliert bei 270 bis 280° 2,60 Proc. Wasser. Einige Zeit mit Jodsäure gekocht, geht es in b über. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 400). — b. $3CuO,3J^2O^5,H^2O$. — Man kocht das schwarze Kupferoxydhydrat mit Jodsäure. Grünlichgraues Pulver, das bei 270 bis 280° 3,32 Proc. Wasser verliert. Millon.

	a.		Millon. Mittel.		b.		Millon. Mittel.
6 CuO	477	31,48	31,01	3 CuO	238,5	18,68	19,08
3 J^2O^5	1002	66,14		3 J^2O^5	1002	78,50	
2 H^2O	36	2,38	2,60 [1]	2 H^2O	36	2,82	3,32
$6CuO,3J^2O^5,2H^2O$	1515	100,00		$3(Cu.O^2.[JO^2]^2),2H^2O$	1276,5	100,00	

c. CuO,J^2O^5,H^2O. — Jodsäure und jods. Natron geben mit Kupfervitriol erst über Nacht einen weißen Niederschlag. Pleischl. Jods. Natron fällt die Kupfersalze erst bei großer Concentration mit blaugrüner Farbe. Das Salz läßt sich am besten durch Lösen des [frisch gefällten] Kupferoxydhydrats (oder kohlens. Kupferoxyd, Millon) in verdünnter Jodsäure erhalten, Rammelsberg (*Pogg.* 44, 569), oder durch Eingießen des gelösten schwefels. oder salpeters. Kupferoxyds in Jodsäure. Beim umgekehrten Verfahren hält das Salz Schwefelsäure oder Salpetersäure. Der beim Fällen erhaltene, sehr voluminöse blaßbläuliche Niederschlag löst sich leicht beim Umrühren, aber wird durch ruhiges Absetzen oder Erwärmen bald körnig, dunkler und unlöslich. Auch der sogleich ausgepreßte ursprüngliche Niederschlag verwandelt sich schnell und zwar, indem er feucht wird, in das körnige Salz. Millon. — Das [voluminöse?] Salz verliert bei 200° 7,07 Proc. Wasser; stärker in der Retorte erhitzt, entwickelt es Sauerstoff und Jod und läßt jodfreies Kupferoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung, worauf Ammoniak Jodstickstoff fällt. Es löst sich in 302 Th. Wasser von 15°, in 154 kochendem, leicht mit dunkelblauer Farbe in Ammoniak. — Das körnige Salz ist hellblau, unlöslich und verliert erst bei 240° 4,38 Proc. Wasser. Millon.

	Körniges Salz.		Millon. Mittel.
CuO	79,5	18,42	19,26
J^2O^5	334	77,40	
H^2O	18	4,18	4,38
$Cu.O^2.(JO^2)^2,H^2O$	431,5	100,00	

D. *Ueberjodsaures Kupferoxyd.* — a. $5CuO,J^2O^5,5H^2O$. — Man trägt kohlens. Kupferoxyd in Ueberjodsäure, wobei sich sofort ein grünes Pulver abscheidet. Die saure Flüssigkeit bleibt nur äußerst wenig gefärbt und setzt beim Verdunsten noch ein wenig desselben Salzes ab. Vergl. b. — 2. Löst man Kupferoxydhydrat in Ueberjodsäure, so scheidet sich zuerst a ab, zuletzt bei freiwilligem Verdunsten d. — Verliert bei 200° 5,18 Proc. Wasser und wird bräunlich. Auch neben Schwefelsäure und bei 100° geht Wasser fort, wie viel lassen Druckfehler im Original nicht erkennen. S. M. J. Entwickelt bei Luftabschluß erhitzt, Wasser und Sauerstoff, dann eine gewisse Menge Jod. Nach dem Glühen bleiben 48,76 Proc. schwarzer pulvriger Rückstand, in Salpetersäure zur gelbbraunen jodhaltigen Flüssigkeit löslich. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 519; *J. B.* 1868, 168). — b. $4CuO,J^2O^7,H^2O$. — 1. Man versetzt schwefels. [oder salpeters., Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 260)] Kupferoxyd mit normalem überjods. Natron. Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *J. B.* 1852, 348). Aus verdünnteren Lösungen erhält man keinen Niederschlag; man dampft daher zur Trockne und zieht mit Wasser aus, oder man erwärmt das trockne Natronsalz mit Kupfervitriollösung. Lautsch (*J. pr. Chem.* 100, 85; *J. B.* 1867, 164). — 2. Man behandelt kohlens. Kupferoxyd mit wenig überschüssiger Ueberjodsäure. Langlois. Vergl. a. — Zeisiggrün, Benckiser, krystallisch, Lautsch; wird beim Erwärmen gelblich; löst sich in verdünnter Salpetersäure. Benckiser.

a. Neben Schwefelsäure.			Rammelsberg.
5 Cu	317,5	37,16	37,43
2 J	254	29,78	29,35
12 O	192	22,51	
5 H^2O	90	10,55	
$5CuO,J^2O^7,5H^2O$	853,5	100,00	

b.			Langlois.	Lautsch. Mittel.
4 Cu	254	36,18	36,37	36,45
2 J	254	36,18	36,02	
11 O	176	25,07		-
H^2O	18	2,57		
$4CuO,J^2O^7,H^2O$	702	100,00		

c. $4CuO,J^2O^7,7H^2O$. — Aus salpeters. Kupferoxyd und normalem überjods. Natron setzt sich zunächst etwas grünes Salz ab (wohl von b); aus dem blauen sauren Filtrat scheiden sich mikroskopische dunkler grüne Krystalle von c. Rammelsberg. — d. $2CuO,J^2O^7,6H^2O$. — Darstell. s. a (2). Dunkelgrüne Krystallaggregate, welche durch Wasser anscheinend zersetzt werden, ohne sich darin aufzulösen. Rammelsberg.

c.			Rammelsberg.
4 Cu	254	31,33	32,34
2 J	254	31,33	31,08
11 O	176	21,77	
7 H^2O	126	15,57	
$4CuO,J^2O^7,7H^2O$	810	100,00	

d.			Rammelsberg.
2 Cu	127	20,06	19,38
2 J	254	40,12	41,90
9 O	144	22,75	
6 H^2O	108	17,07	
$2CuO,J^2O^7,6H^2O$	633	100,00	

Salz c hielt noch 0,65 Proc. Na, Salz d anhängende freie Ueberjodsäure.

Kupfer und Brom.

A. *Kupferbromür.* — 1. Zum dunklen Glühen erhitzter Kupferdrath und -Blech nehmen darüber geleiteten Bromdampf unter lebhafter Feuerentwicklung auf. Löwig. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 385). — 2. In einer Lösung von Brom in Bromkalium, sowie in Eisen oder Kupferbromidlösung bedeckt sich metallisches Kupfer mit einer Schicht von Bromür. Renault (*Compt. rend.* 59, 319; *J. B.* 1864, 279). — 3. Bleibt beim Glühen von Kupferbromid. Rammelsberg. — Nach dem Schmelzen graubraune, Löwig, grünbraune, auf dem Bruch krystallische Masse, in dünnen Blättchen durchscheinend. Berthemot. Färbt sich im Sonnenlicht, weit weniger in zerstreutem Licht, deutlich blau und löst sich dann viel schwieriger als vorher in unterschwefligs. Natron oder Chlornatrium. Renault. — Spec. Gew. 4,72. Boedeker. — Schmilzt in der Rothglühhitze; dabei nicht in verschlossenen Gefäßen, schwierig an der Luft verdampfend. Löwig. Läßt sich bei abgehaltener Luft stark erhitzen, ohne Zersetzung; entwickelt aber beim Glühen an der Luft Dämpfe, welche die Weingeistflamme grün färben, und läßt Kupferoxyd. Läßt beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure ebenfalls Kupferoxyd. Berthemot. Löst sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung. Löwig. Löst sich in wässriger Brom- oder Chlorwasserstoffsäure (s. B), in Ammoniak, nicht in Wasser. Wird durch kochendes Vitriolöl und durch Essigsäure nicht zersetzt. Berthemot.

			Berthemot.
2 Cu	127	44,25	44,7
2 Br	160	55,75	55,3
Cu^2Br^2	287	100,00	100,0

B. *Kupferbromür-Bromwasserstoff.* — Das Kupferbromür liefert mit conc. Bromwasserstoffsäure eine farblose Lösung, aus der Eisenvitriollösung Kupfer abscheidet. $Cu^2Br^2 + 3FeO^2.SO^2 = 2Cu + Fe^2.O^6.(SO^2)^3 + FeBr^2$. Aus Quecksilberbromid fällt sie Quecksilberbromür, aus Chlor- oder Bromgold Gold. Wasser schlägt aus ihr das Kupferbromür nieder. Löwig.

C. *Kupferbromürbromid.* — Wässriges Kupferbromid verliert bei langsamerem Abdampfen Brom. Die Lösung wird dunkelbraun und färbt sich bei Wasserzusatz unter Abscheidung von Kupferbromür wieder grün. Löwig.

D. *Kupferbromid.* $CuBr^2$. — a. *Wasserfrei.* — Durch Abdampfen der Lösung des Kupferoxyds in Bromwasserstoffsäure und gelindes Schmelzen des Rückstandes. Löwig. Der Rückstand ist eisenschwarz, wie Reißblei. Berthemot. Läßt man die Lösung im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, so erhält man wasserfreie glänzende Krystalle, dem Jod ähnlich. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 246). — Entwickelt nach Berthemot noch vor dem Rothglühen die Hälfte seines Broms, nach Rammelsberg 36,8 Proc. (Rechn. 35,79), und läßt Bromür. Zerfließlich. — b. *Gewässert.* — Die smaragdgrüne Lösung von a in Wasser, die des Kupferoxyds in Bromwasserstoffsäure, oder die des Kupfers in einem Gemisch aus Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure wird beim Abdampfen braun und liefert gerade rectanguläre Säulen (grüngelbe Nadeln, Berthemot), in gelinder Hitze schmelzend und unter Wasserverlust in trocknes Bromid übergehend. — Zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Die grüne Lösung wird durch Abdampfen, so wie durch Vitriolöl und durch Salze, sofern diese Wasser entziehen, gebräunt. Löwig.

E. *Kupferoxybromid.* — Aus der wässrigen Lösung des Kupferbromids fällt wenig Ammoniak die gewässerte Verbindung als blaßgrünes Pulver, welches bei gelindem Erhitzen wasserfrei, bei stärkerem unter Bromentwicklung zu grauem *Kupferoxybromür* wird. Löwig.

Wässriges Brom liefert mit Kupferoxyd einen in Wasser unlöslichen olivengrünen Körper, welcher Pflanzenfarben nicht entfärbt, aber aus Ammoniak Stickgas entwickelt, durch Kohlensäure und andere Säuren unter Entwicklung von Brom zersetzt wird, und beim Erhitzen über 100° unter Entwicklung von Sauerstoff, Brom und Wasser in Kupferoxybromid übergeht. Vielleicht ein Gemenge von *unterbromigsaurem Kupferoxyd* und Kupferoxybromid. Balard (*J. pr. Chem.* 4, 179).

F. *Bromsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — Man fällt die Lösung von b durch unzureichendes Ammoniak. — Hellblauer Niederschlag, bei 200° unter Verlust seines Wassers graugrün werdend. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 78). — b. *Neutrales.* — Die Lösung des kohlens. Kupferoxyds in wässriger Bromsäure liefert undeutliche blaugrüne Krystalle. Rammelsberg. — Oft sehr große lasurblaue Oktaeder mit untergeordneten Hexaederflächen. Die Flächen erscheinen gewöhnlich krumm, die Kanten abgerundet. Spec. Gew. 2,583. Topsöe (*Privatmittheilung*). — Die Krystalle verwittern nicht an der Luft, aber im Vacuum über Vitriolöl zu einem grünweißen Pulver. Bei 180° verlieren sie unter anfangender dunkler Färbung den größten Theil, bei 200° zugleich mit Brom alles Wasser. Beim Glühen bleiben 25 bis 28 Proc. Kupferoxyd mit Kupferoxybromid. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 92).

a.			Rammelsberg.
6 CuO	477	53,18	53,01
Br^2O^5	240	26,75	26,39
10 H^2O	180	20,07	20,60
$6CuO,Br^2O^5,10H^2O$	897	100,00	100,00

b.			Rammelsberg.	Topsöe.
CuO	79,5	18,59	19,73	18,68
Br^2O^5	240	56,14	56,06	56,20
6 H^2O	108	25,27		
$Cu.O^2.(BrO^2)^2,6H^2O$	427,5	100,00		

Rammelsberg nahm 5 At. Wasser an.

Kupfer und Chlor.

A. *Kupferquadrantchlorid-Kupferchlorid.* — Die Lösung von Kupferchlorür in conc. Kochsalzlösung, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, färbt sich bald dunkelblau und scheidet Kupferoxyduloxydhydrat, gemengt mit Kochsalz ab; aus dem Filtrat fällt bei fünftägigem Stehen an der Luft ein sehr fest an den Gefäßwänden haftender, hellblauer, ammoniakfreier Niederschlag, nach dem Pressen neben Vitriolöl zu trocknen. Siewert (*Zeitschr. ges. Naturw.* 26, 484; *J. B.* 1866, 257).

			Siewert. Mittel.
5 Cu	317,5	49,65	49,69
4 Cl	142	22,20	21,58
10 H^2O	180	28,15	27,38
$Cu^4Cl^2,CuCl^2,10H^2O$	639,5	100,00	98,65

Oder $4Cu^2Cl^2,Cu^2O,20H^2O$ (Rechn. 49,03; 21,93; 27,80 und 1,24 O)? Kr.

B. *Kupferchlorür.* — Boyle's *Resina Cupri.* — 1. Kupferfeile und Kupferblättchen verbrennen bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase unter rothem Glühen zu Kupferchlorür und Kupferchlorid. J. Davy (*Schw.* 10, 312). Das aus kohlens. Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirte Metall verbrennt im Chlor bei gewöhnlicher Temperatur mit weißer Flamme. Osann. —

2. Man leitet Salzsäuregas über Kupfer, welches im Glasrohr zum mäßigen Glühen erhitzt ist, wo das entstehende Kupferchlorür in farblosen durchsichtigen Tropfen abfließt. Wöhler (*Ann. Pharm.* 105, 360; *J. B.* 1858, 198). Schon bei 200° findet Einwirkung statt. J. Thomsen (*Danske Vid. Selsk. Skr.* 1852 [5], 3). — 3. Eine Kupferplatte bedeckt sich unter lufthaltender Salzsäure mit weißen Tetraedern von Kupferchlorür. Kupferfeile bildet Kupferchlorür, wenn sie mit wässrigem Kupferchlorid in einem verschlossenen Gefäß geschüttelt, Proust, oder unter Zusatz von Platin damit gekocht wird. Zweckmäßig kocht man Kupferchlorid mit Salzsäure, Kupfer und Platin, filtrirt, fällt durch ausgekochtes Wasser und wäscht mit ausgekochtem mit Salzsäure angesäuertem Wasser. J. Thomsen. Auch in Lösungen von Eisenchlorid, in verdünnter Salpetersalzsäure, in einer mit Salzsäure versetzten Lösung von chroms. oder chlors. Kali bedeckt sich Kupfer mit weißgrauem Kupferchlorür. Renault (*Compt. rend.* 59, 558; *J. B.* 1864, 278). — 4. Kupfer bildet beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid Quecksilberdampf und Kupferchlorür. Boyle. Am besten 1 Th. Kupfer auf 2 Sublimat (Rechn. 1 : 2,14). J. Davy. — 5. Man schüttelt gepulvertes Kupferoxydul bei Luftabschluß mit Salzsäure. Proust. Chenevix. Hierzu bereitet A. Vogel jun. (*Dingl.* 136, 337; *J. B.* 1855, 413) das Kupferoxydul durch Rothglühen eines Gemenges von 4 At. Kupferoxyd und 1 Th. Kohle bei Luftabschluß. — 6. Man glüht Kupferchlorid in einer Retorte längere Zeit und befreit den Rückstand durch Ausziehen mit Wasser vom unzersetzt gebliebenen Kupferchlorid. Proust. — 7. Man reducirt ein Kupferoxydsalz durch wässriges, Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd durch salzsaures Zinnchlorür. Proust. Auch Phosphor, Aether, Zucker reduciren Kupferchlorid zu Chlorür. — 8. Man sättigt eine conc. Kupferchloridlösung oder die gemischten Lösungen von 1 At. Kupfervitriol und 2 Kochsalz mit schwefliger Säure. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 38) versetzt eine Kupferchloridlösung mit schwefligs. Natron, wobei sich ein Niederschlag von schwefligs. Kupferoxydoxydul bildet, welcher sich jedoch fast augenblicklich, in verdünnteren Lösungen bei gelinder Wärme, in weißes schweres krystallisches Kupferchlorür verwandelt.

Das durch Fällung erhaltene Kupferchlorür ist ein weißes Krystallpulver, welches sich feucht im Sonnenlicht schmutzig violett und schwarzblau färbt. Proust. Rasch bei Licht- und Luftabschluß getrocknet, färbt es sich auch im Sonnenlicht kaum gelb. Das befeuchtete färbt sich, auch nach vorherigem Schmelzen und Pulvern. Renault. Vergl. auch Carlemann (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1854, Nr. 3, 70; *J. B.* 1854, 196), A. Vogel d. J. (*N. Rep. Pharm.* 7, 481; *J. B.* 1859, 223), Grüne (*Dingl.* 173, 151; *J. B.* 1864, 279). — Krystallisirt aus der Lösung in heißer conc. Salzsäure in weißen Tetraedern, Proust, die im Lichte bläulich werden. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 449). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kupferchlorür in schwacher Salzsäure vermittelst zweier Kupferelektroden erhielt Böttger (*J. pr. Chem.* [2] 2, 135; *Chem. Centr.* 1870, 546) am +Pol mikroskopische schneeweiße Tetraeder von Kupferchlorür, am —Pol sehr lockeres schwammiges Kupfer. — Schmilzt etwas unter der Glühhitze und gesteht bei langsamem Erkalten zu einer durchscheinenden hellgelben, etwas krystallischen, bei schnellerem zu einer dunkelbraunen Masse von verworrenem Gefüge. J. Davy. Spec. Gew. 3,70, Schiff, des geschmolzenen 3,6777. Karsten. Da dieses durch Schmelzen des Kupferchlorids erhalten wurde, konnte es noch etwas von diesem enthalten. Gmelin. Verdampft nicht bei einer sehr hohen Temperatur in verschlossenen Gefäßen, zerstreut sich, an der Luft erhitzt, in weißen Dämpfen. J. Davy. — Das trockne Chlorür wird an der Luft langsam grün und feucht; das feuchte verwandelt sich

schnell in eine grüne Masse von Kupferoxychlorid $3CuO,CuCl^2,4H^2O$. Wird durch Kochen mit Wasser gelb, doch ist die Zersetzung nur eine theilweise. PROUST. Bei der Behandlung mit oft erneuertem lufthaltigem Wasser bleibt nur Kupferoxydul und Kupferchlorid geht in Lösung: $2Cu^2Cl^2 + O = Cu^2O + 2CuCl^2$. A. VOGEL d. J. — Zwischen 100 und 200° wird das Kupferchlorür in einem feuchten Luftstrome fast augenblicklich zu Oxychlorid. MALLET (*Compt. rend.* 66, 349; *J. B.* 1867, 125). Vergl. I, 2, 6. — Wird beim Glühen im Wasserstoffstrome in Metall und Chlorwasserstoff zersetzt; von Phosphorwasserstoffgas in Phosphorkupfer a (III, 611) und Chlorwasserstoff. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110; 6, 205). — Bildet mit Eisenfeile unter Wasser Kupfer und sich lösendes Eisenchlorür. Liefert mit schmelzendem Kalihydrat Kupferoxydul und Chlorkalium. PROUST. — Löst sich nicht in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, löst sich ohne Farbe in conc. Salzsäure (s. C), in wässrigem Ammoniak und in Kochsalzlösung. PROUST. Löst sich in genau 1 At. unterschwefligsaurem Natron, WINCKLER (*J. pr. Chem.* 88, 428; *J. B.* 1863, 275); die Lösung giebt die Reactionen der Kupferoxydulsalze. Sie scheidet allmählich etwas Schwefelkupfer ab. In unterschwefels. Natron löst Kupferchlorür sich nicht. SIEWERT. Sowohl das am Licht veränderte, wie das unveränderte lösen sich nicht merklich in verdünnter Salpetersäure, aber in unterschwefligs. Natron, Cyankalium, Jod, Jodkalium, schwefels. Ammoniak. RENAULT. Bildet mit Salpetersäure unter heftiger Entwicklung von Wärme und von Stickoxyd eine erst violette, dann blaue Lösung. PROUST. Das Gemenge von Kupferchlorür und Vitriolöl färbt sich beim Darüberschichten von etwas rauchender Salpetersäure schwach violett. GMELIN.

			J. DAVY.	BERZELIUS.	GAY-LUSSAC.
2 Cu	127	64,14	64	65,35	64,7
2 Cl	71	35,86	36	34,65	35,3
Cu^2Cl^2	198	100,00	100	100,00	100,0

C. *Kupferchlorür-Chlorwasserstoff.* — Löst man Kupferchlorür in conc. Salzsäure, oder schüttelt die Säure mit Kupferoxydul, oder setzt mit Aether vermischtes Kupferchlorid in starker Salzsäure dem Sonnenlichte aus, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Erkalten oder Vermischen mit Wasser Kupferchlorür scheidet. PROUST (*Scher. J.* 8, 490; *A. Gehl.* 6, 573). — Kleinere Mengen von Ammoniak erzeugen durchsichtige Würfel von Ammoniumkupferchlorür, die sich in mehr Ammoniak zu einer farblosen, sich an der Luft bläuenden Flüssigkeit lösen. Rauchende Salpetersäure färbt die Lösung dunkel grünbraun, dann unter Salpetergasentwicklung gelb. GMELIN. — Die Lösung von Kupferchlorür-Chlorwasserstoff färbt Molybdänsäure blau, entfärbt frisch gefälltes Berlinerblau, fällt aus Sublimatlösung Kalomel, aus Goldlösung Gold. PROUST.

Beim Erhitzen des Oxychlorids $3CuO,CuCl^2$ bleibt ein *Kupferoxychlorür.* PROUST.

D. *Kupferchlorürchlorid.* — Man erhitzt wasserfreies Kupferchlorid allmählich bis zur eben anfangenden Rothgluth. A. VOGEL d. J. — Durch Aussetzen von B an die Luft; durch Mischen desselben mit Kupferchlorid; durch Schütteln des letzteren mit wenig Kupferfeile erhält man die Lösung als dunkelbraune Flüssigkeit. PROUST.

E. *Kupferchlorid.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Beim Verbrennen des Kupfers im Chlorgase. — 2. Kupferchlorür verwandelt sich im Chlorgase langsam in Kupferchlorid. — 3. Durch Erhitzen des gewässerten Chlorids

auf 101°. A. VOGEL d. J. — Nach (1) gebildet, braunes Sublimat, nach (3) braungelbes Pulver. Schmelzbar. Schmeckt ätzend metallisch. — Schmilzt beim Glühen unter Entwicklung der Hälfte seines Chlors zu Chlorür. H. ROSE. Bei eben anfangender Rothgluth ist die Zersetzung: $3CuCl^2 = Cu^2Cl^2,CuCl^2 + 2Cl$. A. VOGEL d. J. Liefert in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erwärmt Chlorwasserstoff und Phosphorkupfer c (III, 611). Giebt beim Schmelzen mit Phosphor Chlorphosphor und Phosphorkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). — Wird in der Kälte durch den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 38, 121). Wird durch Vitriolöl in der Kälte nicht zersetzt, aber in der Wärme völlig unter Entwicklung von Salzsäure. A. VOGEL. — Giebt in einem Strom von Aethylen erhitzt ein Gemenge von Kupfer und Kupferchlorür. WÖHLER.

			J. DAVY.	BERZELIUS.
Cu	63,5	47,21	47	47,75
2 Cl	71	52,79	53	52,25
$CuCl^2$	134,5	100,00	100	100,00

b. *Gewässertes.* — 1. Das wasserfreie Kupferchlorid wird an der Luft grün und zerfließt endlich zu einer grünen Flüssigkeit. Nach GLADSTONE ist das so gebildete amorphe bräunlichgrüne Hydrat, obgleich von derselben Zusammensetzung wie anderes, doch weit weniger zerfließlich. — 2. Man setzt Kupfer unter Salzsäure längere Zeit der Luft aus. Das sich zuerst bildende Kupferchlorür und Kupferoxychlorid geht bei hinlänglicher Luft und Salzsäure in eine grüne Lösung des Kupferchlorids über. — 3. Man löst Kupfer in Salpetersalzsäure. — 4. Man löst Kupferoxyd oder kohlens. Kupferoxyd in Salzsäure. Die Lösung des Kupferoxyds in conc. Salzsäure erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Wirkung der wasserfreien flüssigen Salzsäure (I, 2, 381). — 5. Die gemischten Lösungen von Kupfervitriol und Kochsalz scheiden beim Verdunsten alles Glaubersalz und allmählich alles Kochsalz ab, bis endlich die wiederholt abgegossene Lösung Krystalle von Kupferchlorid liefert. RIECKHER (*Jahrb. pr. Pharm.* 10, 243). Auch aus Salzsäure und Kupfervitriol erhält man Kupferchlorid. S. III, 629. — Die smaragdgrüne Lösung, abgedampft und erkältet, erstarrt zu einem Haufwerk von grünen Nadeln. Bei freiwilligem Verdunsten liefert sie größere Krystalle. Rhombisch mit prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, oben 0P. Bisweilen, aber stets sehr schwach ausgebildet, erscheinen die Makrodomen $P\bar{\infty}$, $3P\bar{\infty}$. In der Regel bilden die Krystalle Berührungszwillinge nach einer Ebene von $2P\bar{\infty}$, wobei die Hauptaxen einen Winkel von 94°26′ bilden. — $\infty P : \infty P$ = *94°54′; $0P : P\bar{\infty}$ = *153°15′; $0P : 3P\bar{\infty}$ = 123°29′; $0P : 2P\bar{\infty}$ = 137°13′. Spaltbar deutlich nach 0P und ∞P. — Spec. Gew. 2,47. BOEDEKER. — Schmilzt bei gelinder Wärme und wird unter Wasserverlust zu a. PROUST. Wird bei 100° unter Entwicklung des meisten Wassers braun, aber erst in viel höherer Temperatur entweicht alles Wasser, 21,53 Proc. betragend. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 31). Verliert schon bei 101° (bei 100°, GLADSTONE) oder neben Schwefelsäure alles Wasser. A. VOGEL d. J. (*Dingl.* 136, 239; *J. B.* 1855, 413). Auch kaltes Vitriolöl verwandelt das Salz unter Wasserentziehung in a, ohne dieses zu lösen oder zu zersetzen. A. VOGEL d. Ä. Zerfließlich an feuchter Luft. — Die Lösung des Kupferchlorids in sehr wenig Wasser ist dunkelbraun, SOLLY (*Phil. Mag. J.* 1843, 367). Die in wenig Wasser ist smaragdgrün, die in viel Wasser blaßblau; verdünnte blaue Lösungen werden beim Kochen grün, grüne in einer Kältemischung blau. 1 Th. krystallisirtes Chlorid giebt mit

1 Th. Wasser eine dunkelgrüne, mit 2 eine bläulichgrüne, mit 5 eine rein blaue Lösung. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 8, 211; *J. B.* 1855, 414). Kalte Lösungen, aus 16,53 Th. oder weniger wasserfreiem Chlorid auf 100 Th. Wasser bereitet, sind blau, solche aus 20,7 Th. oder mehr auf 100 Th. Wasser grün; nimmt man an, daß erstere die gewässerte Verbindung $CuCl^2,12H^2O$, letztere $CuCl^2,4H^2O$ halten, so zeigt sich die Erniedrigung des Gefrierpuncts dieser Lösungen in beiden Fällen proportional der gelösten Menge Salz, indem sie beträgt: bei den verdünnten Lösungen für je 1 g. $CuCl^2,12H^2O$ auf 100 g. Wasser 0,127°, bei den concentrirten Lösungen für 1 g. $CuCl^2,4H^2O$ auf 100 Wasser 0,283°. RÜDORFF (*Pogg.* 116, 64; *J. B.* 1862, 20). Der Farbenwechsel ist kein plötzlicher und zeigt, wie auch andere Erwägungen erweisen, daß Lösungen mittlerer Concentration beide Hydrate halten, was außer von der Concentration auch von der Temperatur abhängig ist. 60 Th. krystallisirtes Kupferchlorid geben mit 100 Th. Wasser eine bei 21°,5 grüne, bei 0° etwas bläuliche, bei —23° deutlich blaue Lösung. Bei 40 Th. Krystalle auf 100 Wasser ist die Lösung bei 21°,5 grün, bei 0° grünblau, bei —14°,5, wo sie gesteht, grünlichblau. Bei etwa 18,5 Krystallen auf 100 Wasser ist sie bei +10°,5 und bei —6°,4, wo sie gesteht, blau, bei 24° grünlich, bei 50° völlig grün. Eine bei —2°,8 gestehende Lösung ist bei +5° blau, bei 35° grünlich, bei 45° blaugrün, bei 65° grün. Die bei —0°,25 gestehende sehr verdünnte Lösung wird beim Kochen grün. Alle diese Farbenveränderungen erfordern, da sie durch Dissociation und Rückbildung von Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt bedingt sind, einige Zeit; theilt man eine blaugrüne Kupferchloridlösung in zwei Theile, deren einen man erhitzt und rasch auf die Anfangstemperatur erkältet, so zeigt dieser verglichen mit dem zweiten Theile noch einige Zeit nachher eine deutlich grünere Farbe. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 23, 386). — Die conc. Lösung wird durch conc. Salzsäure gelb, dann durch viel Wasser blau. Aehnlich wirken Kochsalz und Salmiak, andere Chloride, wie Chlorcalcium, wirken nicht. GLADSTONE. Die conc. Lösung gesteht mit Vitriolöl zu einer gelbbraunen Masse. Schriftzüge mit der Lösung auf Papier werden bei jedesmaligem Erwärmen gelb. Ueber das spec. Gew. der wässrigen Lösung s. B. FRANZ (*J. pr. Chem.* [2] 5, 274). — Löslich in absolutem Weingeist mit gelblichgrüner Farbe, auch in Aether. — Aus der wässrigen Lösung fällen Kupferchlorür: Phosphor unter Bildung von Phosphorsäure, BOECK; Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 347); Silber unter Bildung von erst schwarzem, dann weißem Chlorsilber, WETZLAR (*Schw.* 52, 475); und Zinnchlorür unter Bildung von Zinnchlorid. Auch beim Kochen der wässrigen Lösung mit Zucker fällt Kupferchlorür nieder, von welchem ein Theil in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt. A. VOGEL. Die Lösung des Kupferchlorids in Aether entfärbt sich im Sonnenlicht und läßt bei Wasserzusatz Kupferchlorür fallen. GEHLEN (*A. Gehl.* 3, 570). Für die Einwirkung von Eisenoxydul auf Kupferchlorid giebt HUNT (*Compt. rend.* 69, 1357; *J. B.* 1869, 280) folgende Gleichungen: $2CuCl^2 + 3FeO = Cu^2Cl^2 + FeCl^4 + Fe^2O^3$ und $2CuCl^2 + 6FeO = 2Fe^2O^3 + 2FeCl^2 + 2Cu$. — Ueber die Einwirkung von Kupferoxydul s. Oxychlorid b, β, ββ (III, 645). Die Anwendung zur Darstellung von Chlor s. I, 2, 348.

	Krystalle.		GRAHAM.	A. VOGEL d. J.	MARIGNAC.
Cu	63,5	37,24			37,65
2 Cl	71	41.64			41,26
2 H^2O	36	21,12	21,53	21,2	
$CuCl^2,2H^2O$	170,5	100,00			

F. *Kupferoxychlorid.* — a. $2CuO,CuCl^2$. — Fällt man Kupferchlorid durch so wenig Kali, daß ein Theil unzersetzt bleibt, so entsteht ein blaßgrüner Niederschlag $2CuO,CuCl^2,4H^2O$, welcher beim Glühen 21,51 Proc. Wasser (Rechn. 19,7) verliert, dabei braun und schwarz wird. Die trockne Verbindung wird beim Befeuchten mit Wasser schön grün, lebhafter als

Braunschweigergrün; hierauf bei 38° getrocknet, hält sie 16,78 Proc. Wasser, also 3 At. (Rechn. 15,54), von denen 11,08 Proc. (2 At. = 10,36 Proc.) bei 138°, der Rest bei 260° fortgeht. Der bei 138° bleibende Rückstand ist ein chokoladebraunes Pulver. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 277). Dieselbe Zusammensetzung wie dieses Pulver hat der beim Verdünnen einer Kupferchloridlösung bis zur blauen Färbung zuweilen entstehende Niederschlag. Er ist weiß, nach dem Trocknen blaßgrün, löst sich in Salzsäure und wird bei nicht zu viel Säure durch starkes Verdünnen wieder gefällt. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 8, 211; *J. B.* 1855, 414).

	Bei 260°.		KANE.
3 Cu	190,5	64,91	63,78
2 Cl	71	24,19	23,59
2 O	32	10,90	10,77
$2CuO,CuCl^2$	293,5	100,00	98,14

	Bei 138°.		KANE.
$2\ CuO,CuCl^2$	293,5	94,22	
H^2O	18	5,78	6,45
$2CuO,CuCl^2,H^2O$	311,5	100,00	

b. $3CuO,CuCl^2$. — *α. Wasserfreies.* — Durch gelindes Erhitzen des gewässerten Oxychlorids. Braun. Verwandelt sich beim Glühen unter Sauerstoffentwicklung in Kupferoxyd-Kupferchlorür. PROUST. $3CuO,CuCl^2 = 2CuO, Cu^2Cl^2 + O$.

β. Gewässertes. — *αα.* $2(3CuO,CuCl^2),7H^2O$. — 1. Wird aus siedender Kupferchloridlösung gefällt durch die Lösungen von essigs. Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Magnesia, Mangan-, Nickel- oder Kobaltoxydul, Zink- oder Kadmiumoxyd. In gleicher Weise durch Eintragen einer Lösung von essigs. Kupferoxyd in die siedend heißen Lösungen der Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer oder Quecksilber. $4(Cu.O^2.[C^2H^3O]^2) + 2NaCl + 3H^2O = 3CuO,CuCl^2 + 2Na.O.C^2H^3O + 6H.O.C^2H^3O$. Selbst reine Salzsäure giebt mit essigs. Kupferoxyd diese Verbindung. Ameisens., propions. und valerians. Salze verhalten sich gegen Kupferchlorid im Allgemeinen ganz wie gegen Kupfervitriol (III, 626) und die Kupferoxydsalze jener Säuren gegen Chlorverbindungen wie gegen schwefels. Salze. Der Niederschlag ist von der Farbe der entsprechenden Schwefelsäureverbindung, setzt sich sehr schwer ab und verstopft wegen seiner feinen Vertheilung die Filter. Durch Zusatz einer schwachen Glaubersalzlösung kann er zum Absitzen gebracht werden, das Waschwasser zeigt sich aber dabei immer chlorhaltig und der Niederschlag schwefelsäurehaltig. Wird durch kurzes Kochen mit Wasser schwarz. CASSELMANN. — 2. Man versetzt die siedend heißen gemischten Lösungen von 1 At. Kupfervitriol und etwas mehr als 2 At. Kochsalz mit so viel Ammoniak, daß eine kleine Menge Kupfersalz unzersetzt bleibt. Der nicht sehr schöne blaugrüne Niederschlag ist schwefelsäurefrei, wird bei 250° graubraun und schwarz, verliert dabei etwa 11,8 Proc. Wasser und zieht nach dem Erkalten eine etwas größere Menge wieder an. Er greift Platin beim Erhitzen an. Unveränderlich in kaltem Wasser, erleidet er beim anhaltenden Kochen mit Wasser eine spurweise Zersetzung. REINDEL (*J. pr. Chem.* 106, 378; *J. B.* 1869, 281). Vergl. auch *ββ*.

			CASSELMANN. (1)	REINDEL. (2)
8 Cu	504	58,26	59,67	58,21
4 Cl	142	16,28	15,62	16,13
6 O	96	11,01		
$7\ H^2O$	126	14,45		
$2(3CuO,CuCl^2),7H^2O$	878	100,00		

ββ. $3CuO,CuCl^2,4H^2O$. — Natürlich als *Atakamit*. — Wird im Großen nach (5) dargestellt als *Braunschweigergrün*, welches als Oelfarbe dem Sonnenlicht widersteht. — 1. Beim Befeuchten der trocknen Verbindung mit Wasser. PROUST. — 2. Feuchtes Kupferchlorür verwandelt sich an der Luft in ein grünes Gemenge von durch Wasser ausziehbarem Kupferchlorid und *ββ*. PROUST. Zuerst wird Kupferoxydul gebildet, das bei sofortiger Entfernung des Kupferchlorids rein erhalten werden kann: $2Cu^2Cl^2 + O = Cu^2O + 2CuCl^2$. Das Gemenge verändert sich weiter nach (3). A. VOGEL d. J. (*Dingl.* 136, 238; *J. B.* 1855, 413). — 3. Man läßt Kupferoxydul mit Kupferchloridlösung übergossen an der Luft stehen: $3Cu^2O + 2CuCl^2 + 3O = 2(3CuO,CuCl^2)$. A. VOGEL d. J. — 4. Man digerirt Kupferchloridlösung mit Kupferoxydhydrat oder vermischt dieselbe mit wenig Alkali, PROUST, jedoch mit einer zur Fällung des gelösten Salzes hinreichenden Menge. KANE. Oder man erwärmt 3 At. Kupferoxyd mit 2 At. Salzsäure und mit Wasser, wobei sich das schwarze Oxyd allmählich in eine blaßgrüne lockere Masse verwandelt. KR. — 5. Man befeuchtet der Luft dargebotenes Kupferblech wiederholt mit wässriger Salzsäure oder Salmiaklösung und wäscht aus. — 6. Man bringt wenig unterchlorigs. Kalk oder Natron zu sehr überschüssigem wässrigem schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd und kocht einige Zeit. Bei zu kurzem Kochen hält die Verbindung 6 At. Wasser. FIELD (*Phil. Mag.* [4] 24, 123; *J. B.* 1862, 215). Schon CRUM (*Ann. Pharm.* 55, 213) erwähnt diese Darstellung von Braunschweigergrün. — Krystallisch wird es erhalten: 7. Durch mehrstündiges Erhitzen von dreibasisch-salpeters. Kupferoxyd mit conc. Kochsalzlösung auf 200°; oder von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak mit conc. Kochsalzlösung auf 100°. Das basisch-salpetersaure Salz kann nicht durch andere basische Kupfersalze ersetzt werden, das Chlornatrium zwar durch Chlorkalium, nicht aber durch Chlorammonium. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 104; *J. B.* 1867, 304). — Als Hüttenproduct beobachtete es FIELD (*Chem. Gaz.* 1858, 430; *J. B.* 1858, 199). — Lockeres, blaßgrünes Pulver. — Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100° im Luftstrome kaum an Gewicht. KR. Es verwandelt sich bei schwachem Erhitzen unter Wasserverlust in die schwarze trockne Verbindung. Bräunt sich mit kaltem Vitriolöl durch Ausscheidung von Kupferchlorid und entwickelt beim Erhitzen Salzsäure. A. VOGEL. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren. Der Atakamit krystallisirt rhombisch; die Krystalle sind nach der Hauptaxe ausgedehnt. Die einfachsten Formen zeigen ein Prisma ∞P, an welchem das Brachydoma P$\breve{\infty}$ eine auf die spitzen Kanten aufgesetzte Zuschärfung bildet. Selten fehlt auch das Brachypinakoid. ZEPHAROWICH (*Wien. Akad. Ber.* 63 [1], 8) zählt im Ganzen 15 Formen auf, denen KLEIN (*N. Jahrb. Mineral.* 1871, 496) noch eine sechzehnte hinzufügt. Die Dimensionen müssen noch genauer bestimmt werden. ZEPHAROWICH findet P$\breve{\infty}$ = 106°13′, KLEIN = 106°10′, GUTHE (*Naturhistor. Gesellsch. zu Hannover* 1870, 52) = 106°9′; das Prisma hat nach ZEPHAROWICH 112°29′, nach GUTHE 112°8′, nach KLEIN 112°25′ bis 113°6′. Spaltbar vollkommen nach ∞P$\breve{\infty}$, unvollkommen nach P$\breve{\infty}$. Ueber optisches Verhalten s. DESCLOIZEAUX (*Recueil des savants étrangers* 1863, 18, 549). Spec. Gew. 4 bis 4,3; Härte 3 bis 3,5. Diamant- bis glasglänzend; smaragd-, gras- oder schwarzgrün; durchscheinend.

			A. VOGEL d. J. (2)	(3)	BERZELIUS.	DEBRAY. (7)	KRAUT. (4)	RISING. Atakamit.
4 Cu	254	57,08	57,6	58,0	57,35	58,4	58,71	59,81
2 Cl	71	15,95	15,8	16,3	15,90	16,3	16,76	16,47
3 O	48	10,79						
4 H^2O	72	16,18	16,2	16,2				12,82
$3CuO,CuCl^2,4H^2O$	445	100,00						

Analysen von Atakamit: BIBRA (*J. pr. Chem.* 96, 203), FIELD (*Chem. Soc. Qu*

J. 7, 193), Mallet (*Rammelsberg's Handwörterb.* 5. Suppl., 57), Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 81), diese auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 121. — C. Klein u. Rising (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 499) geben die Formel $3CuO,CuCl^2,3H^2O$. Debray's Analyse und meine eigene, sowie einige Analysen des Atakamits schließen die Formel αα nicht aus und sind vielleicht beide Oxychloride (αα und ββ) eine und dieselbe Verbindung. Kr.

γγ. $3CuO,CuCl^2,6H^2O$. — Natürlich als *Atakamit von Cobija* und als *Botallackit*. — *Darstellung* s. ββ (6). Field.

			Field.
3 CuO	238,5	49,56	49,85
CuCl²	134,5	28,01	28,02
6 H²O	108	22,43	22,13
3CuO,CuCl²,6H²O	481	100,00	100,00

Analysen des natürlichen: Berthier (*Ann. min.* [3] 7, 542), Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 212). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 121.

c. $7CuO,2CuCl^2,9H^2O$. — Wie b, β, αα (2), aber mit Kali dargestellt. Verliert bei 250° unter rothbrauner Färbung 13,36 Proc. Wasser und zieht in Verlauf von 24 Stunden genau dieselbe Wassermenge wieder an. Verhält sich übrigens wie das nach b, β, αα (2) dargestellte Oxychlorid. Reindel. S. auch unterschwefels. Kupferoxyd-Ammoniak (III, 660).

			Reindel.
7 CuO	556,5	56,35	56,4
2 CuCl²	269	27,24	27,7
9 H²O	162	16,41	
7CuO,2CuCl²,9H²O	987,5	100,00	

d. $4CuO,CuCl^2,6H^2O$. — Bleibt als blaugrünes Pulver, wenn man Kupferchlorid-Ammoniak, $2NH^3,CuCl^2$, mit Wasser behandelt. Wird durch Entwässerung in der Hitze chokoladebraun und nimmt dann an der Luft einen Theil des verlorenen Wassers wieder auf. Hält 56,31 Proc. Cu, 19,32 Proc. H^2O (Rechn. 56,65 und 19,27). Kane. — Ueber den *Tallingit*, ein natürliches Hydrat mit 8 At. H^2O, s. Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 213); auch *Dana's Syst.* 122.

e. $6CuO,CuCl^2,9H^2O$. — Der 55,76 Proc. (Rechn. 54) betragende grüne Rückstand, welcher ungelöst bleibt beim Kochen von Kupferchlorid-Ammoniak mit Wasser, so lange dieses noch Salmiak aufnimmt. Grünes Pulver, beim Erhitzen unter Wasserverlust schwarz werdend. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser; löst sich leicht in Essigsäure. Neumann (*Repert.* 37, 304).

			Neumann.
7 Cu	444,5	57,48	58,29
2 Cl	71	9,18	9,99
6 O	96	12,40	12,47
9 H²O	162	20,94	19,25
6CuO,CuCl²,9H²O	773,5	100,00	100,00

Vielleicht einerlei mit d, dessen Formel aber 12,66 Cl erfordert.

Ein natürliches Hydrat mit 12 At. Wasser wurde von Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 213) untersucht.

G. *Unterchlorigsaures Kupferoxyd.* — Nicht durch Fällen des Kupfervitriols mit unterchlorigs. Kalk zu erhalten, da sich hier dasselbe Verhalten zeigt, wie beim Zink (III, 32). — Man löst Kupferoxydhydrat in wässriger unterchloriger Säure. Die Lösung entwickelt bei der Destillation unterchlorige Säure und wahrscheinlich etwas Sauerstoff und läßt ein schön grünes Oxychlorid, welches durch überschüssiges Oxyd unter Entwicklung von Sauer-

stoff und Chlor unlöslich wird. BALARD. — Das Kupferoxyd löst sich leicht in wässrigem Chlor, CHENEVIX; die gesättigte Lösung hält auf 1 At. Kupferoxyd 2 At. Chlor ($CuCl^2$ + $Cu.O^2.Cl^2$) und entfärbt selbst nach 1/4-stündigem Kochen den Indig, GROUVELLE; sie liefert bei der Destillation unterchlorige Säure. BALARD.

H. *Chlorsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — Bei der Zersetzung durch möglichst niedrige Temperatur läßt b einen grünen Rückstand, der erst über 200° weiter zersetzt wird. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag, die Lösung in Salzsäure riecht stark nach Chlor. Stark erhitzt entwickelt er Wasser, Chlor und Sauerstoff und läßt reines Kupferoxyd. WÄCHTER. — Eine siedend heiße Lösung von chlors. Kali erzeugt mit essigs. Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der beim Auswaschen bald mißfarbig wird und rasch in schwarzes Kupferoxyd übergeht. CASSELMANN (*Anal. Zeitschr.* 4, 42; *J. B.* 1865, 272).

b. *Neutrales.* — 1. Wässrige Chlorsäure löst Kupferoxyd leicht mit grünblauer Farbe. Aus der Lösung schießen grüne Krystalle an, welche sauer reagiren, auf glühenden Kohlen eine grüne Flamme geben und an der Luft zerfließen. VAUQUELIN. — 2. Die aus chlors. Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene Lösung wird im Vacuum neben Schwefelsäure dunkelgrün, dickflüssig und erstarrt dann in starker Kälte krystallisch. — Selten bilden sich deutlichere Krystalle, anscheinend regelmäßige Oktaeder. — Schmilzt bei 65° und beginnt bei etwas höherer Temperatur sich zu zersetzen. Das geschmolzene, noch gar nicht zersetzte Salz erstarrt erst bei 20° wieder. Bei 100° entweichen Gasblasen, deren jede eine kleine Detonation verursacht. Ueber das Verhalten in höherer Temperatur siehe a. Sehr zerfließlich, leicht in Weingeist löslich. WÄCHTER (*J. pr. Chem.* 30, 321).

			WÄCHTER.
CuO	79,5	23,49	23,45
Cl^2O^5	151	44,61	
6 H^2O	108	31,90	
$Cu.O^2.(ClO^3)^2,6H^2O$	338,5	100,00	

I. *Ueberchlorsaures Kupferoxyd.* — Die Lösung des Kupferoxyds in wässriger Ueberchlorsäure liefert beim Verdunsten große blaue lackmusröthende zerfließliche Krystalle. Mit der Lösung getränktes Papier verpufft nach dem Trocknen auf glühenden Kohlen mit lebhaftem Sprühen, blauem Lichte und grüner Flamme. Auch in Weingeist löslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

K. *Kupferchlorür-Kohlenoxyd.* — Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs absorbirt Kohlenoxyd rasch und reichlich unter schwacher Temperaturerhöhung. LEBLANC (*Compt. rend.* 30, 483; *J. B.* 1850, 253). Die Absorption ist vollständig, BUNSEN (*Gasometrische Methoden*, Braunschweig 1857, 100); VERVER (*L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne etc.*, Leyden 1858); jedenfalls beim Schütteln. LEBLANC (*Rép. chim. pure* 1, 413; *J. B.* 1859, 219). Zur Darstellung der festen Verbindung leitet man in 1,5 l. einer gesättigten Lösuug von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure das aus 400 g. Oxalsäure dargestellte Kohlenoxyd, theilt die Flüssigkeit in zwei Hälften und entwickelt aus der einen Hälfte durch Erhitzen das Kohlenoxyd, welches man in die andere leitet. So erfüllt sich die letztere bald mit perlglänzenden Blättchen. Diese verändern sich äußerst leicht an der Luft, sie sind unlöslich in Wasser, doch zersetzen sie sich damit bald in eine Kupferchlorürlösung, die eine gewisse Menge Kohlenoxyd gelöst behält. Die Mutterlauge von den Krystallen bleibt auf Zusatz von viel Wasser anfangs klar, später erscheint ein Niederschlag. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 488; *J. B.* 1856, 402). Die Lö-

sung des Kohlenoxyds in Kupferchlorür kann mit viel Wasser versetzt werden, ohne Kupferchlorür abzuscheiden oder Gas zu entwickeln. Beim Kochen oder im Vacuum entweicht das Kohlenoxyd. Zusatz von Weingeist bewirkt keine Trübung, Aether scheint zu zersetzen. LEBLANC.

			BERTHELOT.	
3 CO	84	7,47	8,3	8,1
4 Cu^2Cl^2	782	78,83		79,1
7 H^2O	126	12,70		12,8
$3CO,4Cu^2Cl^2,7H^2O$	992	100,00		100,0

Wegen leichter Zersetzbarkeit der Verbindung hält BERTHELOT die Zusammensetzung $CO,Cu^2Cl^2,2H^2O$ für wahrscheinlicher.

Der *Connellit* scheint eine Verbindung von schwefels. Kupferoxyd mit Kupferchlorid zu sein. Siehe *Dana's Syst.*, 5. Ed., 627.

Kupfer und Fluor.

A. *Kupferfluorür.* Cu^2F^2. — Metallisches Kupfer löst sich nicht merklich in wässriger Flußsäure. S. auch I, 2, 435. — Kupferoxydulhydrat wird in überschüssiger wässriger Flußsäure augenblicklich zu rothem Kupferfluorür, welches gesammelt, schnell mit Weingeist gewaschen, ausgepreßt und getrocknet wird. — Roth; schmilzt in der Hitze und erscheint schwarz, wird beim Erkalten wieder scharlachroth. — Im trocknen Zustande luftbeständig, im feuchten wird es an der Luft zu gelbem Kupferfluorür mit Kupferoxydulhydrat [$2Cu^2F^2 + O = 2CuF^2 + Cu^2O$], dann zu grünem Kupferoxyfluorid [$2CuF^2 + Cu^2O + O = 2(CuO,CuF^2)$]. — Weder in Wasser, noch in überschüssiger Flußsäure, dagegen in conc. Salzsäure mit schwarzer Farbe löslich, daraus durch Wasser als ein weißes, dann rosenroth werdendes Pulver fällbar. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 28).

B. *Kupferfluorid.* — Man löst reines oder kohlens. Kupferoxyd in überschüssiger wässriger Flußsäure und dampft die blaue Lösung ab; im Verhältniß wie die überschüssige Säure fortgeht, setzen sich kleine hellblaue Krystalle ab. SCHEELE. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. BERZELIUS. Ist die Säure größtentheils neutralisirt, so scheidet sich die Verbindung schon während der Digestion ab; bei noch mehr kohlensaurem Kupferoxyd entsteht C. BERZELIUS. — Die schwer in kaltem Wasser löslichen Krystalle zerfallen mit heißem Wasser in eine saure Lösung und in zurückbleibendes C. Die Krystalle lassen beim Erhitzen mit Vitriolöl 116 Proc. schwefels. Kupferoxyd und entwickeln beim Glühen mit überschüssigem Bleioxyd 26,3 Proc. Wasser. BERZELIUS. — Das Kupferfluorid vereinigt sich mit Fluoralkalimetallen zu schwach gefärbten Verbindungen. BERZELIUS. Vergl. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34).

			BERZELIUS.
Cu	63,5	46,18	46,18
2 F	38	27,63	
2 H^2O	36	26,19	26,30
$CuF^2,2H^2O$	137,5	100,00	

C. *Kupferoxyfluorid.* CuO,CuF^2,H^2O. — 1. Man digerirt wässrige Flußsäure mit überschüssigem kohlens. Kupferoxyd. — 2. Man zersetzt B durch kochendes Wasser. — Blaßgrünes Pulver, nicht in Wasser löslich. Hält 9,3 Proc. Wasser (Rechn. 10). BERZELIUS.

D. *Fluorborkupfer.* $CuF^2,2BF^3$. — Man fällt das Barytsalz durch Kupfervitriol. Das bis zum Syrup abgedampfte Filtrat gesteht beim Erkalten zu einer hellblauen, an der Luft schnell feucht werdenden, aus Nadeln bestehenden Masse. BERZELIUS.

Kupfer und Stickstoff.

A. *Stickstoffkupfer.* — Glühendes Kupfer nimmt im Stickgase nicht an Gewicht zu (I, 2, 578), auch im Ammoniakgase nimmt es keinen Stickstoff auf, aber verändert seine Eigenschaften und zersetzt das Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff (I, 2, 494). In Ammoniak geglühter Kupferdrath wird sehr spröde, gelb oder gelbweiß. THÉNARD. Das Kupfer nimmt um $^1/_{300}$ bis $^1/_{275}$ an Gewicht zu, sein spec. Gew. sinkt im ersteren Falle auf 8,866, im letzteren auf 7,792. SAVART (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326). Das spec. Gew. sinkt auf 5,5, das Kupfer wird schieferig, porös, krystallisch und färbt sich verschiedenartig; es hat während der Operation vorübergehend Stickstoff aufgenommen, der bei seinem Entweichen die Kupfertheile in einem großen Abstande von einander zurückließ. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122). Nach PFAFF (*Pogg.* 42, 164), nicht aber nach SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 37, 131), hält das durch Zersetzung von Ammoniak mit Kupfer entstehende Gasgemenge weniger Stickstoff als nach der Zusammensetzung des Ammoniaks zu erwarten. — Kupfer, welches im Ammoniakgase längere Zeit geschmolzen wird, behält seine Eigenschaften. SCHRÖTTER.

Verfährt man unter Anwendung von Kupfer, wie bei Bereitung des Stickstoffzinks (III, 33), und hält den Salmiak immer überschüssig, damit sich nicht zugleich rothes metallisches Kupfer absetze, so färbt sich die Flüssigkeit blau, am negativen Pole wächst Stickstoffkupfer als ein chokoladebraunes Gerinnsel, welches nach dem Waschen und Trocknen 5,9 spec. Gew. zeigt, und von welchem 10 Gran beim Erhitzen 0,214 Cubikzoll Stickgas entwickeln, während rothes metallisches Kupfer bleibt. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 100; *Pogg.* 54, 101).

Cu^6N^2. — Gefälltes und auf 250° erwärmtes Kupferoxyd verwandelt sich bei anhaltendem Ueberleiten von trocknem Ammoniakgase unter Entwicklung von Wärme und Stickgas und Bildung von Wasser in grünes pulvriges Stickstoffkupfer. Um 20 g. zu erhalten, ist 120-stündiges Ueberleiten von Ammoniak, wiederholtes Umschütteln und Zerreiben erforderlich. Bei zu hoher Temperatur erhält man Metall. Aus salpeters. Kupferoxyd durch Glühen dargestelltes Oxyd wird erst bei höherer Temperatur und weniger vollständig in Stickstoffkupfer verwandelt. SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 37, 136). Beigemengtes Oxydul zieht BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 21, 88) mit einem Gemenge von wässrigem und kohlens. Ammoniak aus, wobei das Stickstoffkupfer dunkelgrau wird. — Nach SCHRÖTTER grünschwarzes, nach BERZELIUS dunkelgraues Pulver. Zerfällt an der Luft bei ungefähr 300° unter lebhaftem rothem Erglimmen in Stickgas und metallisches Kupfer. In Sauerstoff ist eine niedrigere Temperatur, in Kohlensäure oder Stickgas eine höhere als 300° zur Zersetzung nöthig. Ist das Stickstoffkupfer mit Kupferoxyd verunreinigt, so mengt sich dem Stickgase etwas Stickoxyd bei. Stoß oder Reibung bewirken keine Zersetzung. SCHRÖTTER. Das durch Ammoniak gereinigte zersetzt sich schon bei schwächerer Erhitzung mit Verpuffung. BERZELIUS. — Das Stickstoffkupfer erhitzt sich stark im Chlorgase unter Bildung von Kupferchlorid und Stickgas, und im Salzsäuregase unter Bildung von Kupferchlorid [Chlorür: $Cu^6N^2 + 8HCl = 3Cu^2Cl^2 + 2NH^4Cl$, GMELIN] und Salmiak. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein. Schwefelsäure entwickelt rasch Stickgas, während Kupfer bleibt. Ebenso wirken andere nicht oxydirende Säuren, um so langsamer, je verdünnter sie sind. SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 37, 136). Verdünnte Säuren bilden Ammoniak und Kupferoxydulsalz. BERZELIUS.

			SCHRÖTTER.			
			a.	b.	c.	d.
6 Cu	381	93,15	90,965	90,965	83,433	92,76
2 N	28	6,85	7,041	6,516	6,516	7,24
			H 0,111	NH^3 0,636	0,637	
					CuO 9,415	
Cu^6N^2	409	100,00	98,117	98,117	100,000	100,00

a Mittel aus mehreren Analysen; das Fehlende ist Sauerstoff, welcher als Kupferoxyd beigemengt blieb. Der Wasserstoff war wahrscheinlich als Ammoniak beigemengt, welches fest anzuhängen scheint, da Stickstoffkupfer, welches längere Zeit einer dem Zersetzungspuncte nahen Hitze ausgesetzt war, beim Ueberleiten von Kohlensäure noch Ammoniak entwickelt. — b ist die Analyse a, bei welcher der Wasserstoff als Ammoniak berechnet wurde. SCHRÖTTER. — Wird zugleich das Fehlende (= 1,883) als Sauerstoff angenommen und als Kupferoxyd berechnet, so ergiebt sich die Berechnung c, endlich, wenn man Ammoniak und Kupferoxyd als unwesentlich wegläßt, unter d die procentische Zusammensetzung des reinen Stickstoffkupfers. GMELIN. — 240 Th. Kupferoxyd liefern 216,65 Stickstoffkupfer, 37,08 Wasser, 12,04 Stickgas (Rechn. für die Gleichung $6CuO + 4H^3N = Cu^6N^2 + 6H^2O + 2N$ erfordert 240 CuO, 206 Cu^6N^2, 54 H^2O, 14 N). SCHRÖTTER. Aber das von SCHRÖTTER angewandte schwarze Kupferoxydhydrat mußte nach H. ROSE bei 250 bis 300° noch erhebliche Mengen Wasser halten. S. M. J.

B. *Salpetrigsaures Kupferoxyd.* — Das neutrale Salz bleibt nach PELIGOT (*Compt. rend.* 53, 209; *J. B.* 1861, 166) bei mehrtägigem Erhitzen des salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniaks, $2NH^3,CuO,N^2O^3,2H^2O$ (III, 670). — Durch Fällen des salpetrigs. Bleioxyds mit Kupfervitriol und Filtriren erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, zu salpeters. Kupferoxyd oxydirt. BERZELIUS. — Die Lösung ist sehr schön grün und entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd. HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 345; *J. B.* 1863, 162). Auch nach LANG existirt das neutrale Salz nur in Lösung. — Beim Abdampfen zersetzt sie sich unter Abscheidung von unlöslichen blauen Schuppen eines basischen Salzes. FISCHER (*Pogg.* 74, 115). Letzteres, durch Verdampfen der Lösung im Vacuum und Behandeln der eingetrockneten Masse mit Wasser dargestellt, hält 67,66 Proc. CuO, der Formel $2CuO,N^2O^3$, HAMPE (Rechn. 67,66) [aber auch nahezu derjenigen des basisch-salpeters. Kupferoxyds, S. M. J.], entsprechend.

C. *Salpetersaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — 1. Durch Erhitzen von b und Ausziehen mit Wasser. PROUST. — 2. Man versetzt die wässrige Lösung von b mit wenig Kali oder Natron (oder Ammoniak, KÜHN), mit Kupferoxydhydrat oder kohlens. Kupferoxyd, oder kocht sie mit Kupfer. — 3. Man kocht die gemischten Lösungen von b und salpetrigs. Kali oder die durch Einleiten von salpetriger Säure in aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat erhaltene tiefgrüne Flüssigkeit. VOGEL u. REISCHAUER (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 328; *J. B.* 1859, 216). Vergl. B. — 4. Man versetzt die siedend heiße verdünnte Lösung von b mit essigs. Kali, Natron, Kalk, Baryt, Magnesia, Mangan-, Nickel- oder Kobaltoxydul, Zink-, Kadmium-, Kupfer-, Blei- oder Silberoxyd. Aehnlich verhalten sich ameisensaures Natron, Kalk, Baryt oder Bleioxyd, propions. Natron oder Baryt, valeriansaures Natron. Derselbe Niederschlag bildet sich aus essigs. Kupferoxyd und den siedend heißen Lösungen der salpeters. Salze von Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Mangan-, Nickel- oder Kobaltoxydul, Zink-, Kadmium-, Kupfer- oder Bleioxyd. Aehnlich verhalten sich propions. oder valerians. Kupferoxyd. CASSELMANN (*Anal. Zeitschr.* 4, 38; *J. B.* 1865, 274). — Grünes Pulver;

nach (3) leichte schimmernde grünblaue Blättchen. Das nach (4) dargestellte bräunt sich schon bei längerem Stehen unter Wasser und wird beim Kochen mit Wasser rasch schwarz. — Hält die Hitze des schmelzenden Bleis fast ohne Zersetzung aus; bei stärkerer Hitze entweichen Salpetersäure, Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Letzteres läßt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 13). — Nicht in Wasser, leicht in Säuren löslich.

			PROUST. (1)	VOGEL u. REISCHAUER (3).	CASSELMANN (4).
4 CuO	318	66,25	67	66,62	65,88
N^2O^5	108	22,50		22,46 bis 23,98	21,57
3 H^2O	54	11,25		11,07 „ 12,17	12,55
$3CuO,Cu.O^2.(NO^2)^2,3H^2O$	480	100,00			100,00

BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 27, 179) fand (nach 2) 65,38 CuO, GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 178) 66,2 CuO, 11,4 H^2O, KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, 283) nach (2) 66,53, REINDEL (*J. pr. Chem.* 100, 1; *J. B.* 1867, 304) ebenfalls nach (2) 65,97 CuO, GLADSTONE (*Chem. Soc. Mem.* 3, 480; *J. B.* 1847 u. 1848, 445) 66,0 CuO, 11,1 H^2O. Auch FIELD (*Phil. Mag.* [4] 24, 123; *J. B.* 1862, 216) giebt obige Formel. GRAHAM und BERZELIUS nahmen die Zusammensetzung $3CuO,N^2O^5,H^2O$ an. — CASSELMANN's Analyse ist nach Abzug von 0,65 Proc. Essigsäure berechnet, Er giebt die der Zusammensetzung des Oxychlorides *β* (III, 644) entsprechende Formel $2[3CuO,Cu.O^2.(NO^2)^2],7H^2O$, welche 65,03 CuO, 22,09 N^2O^5, 12,89 H^2O erfordert.

b. *Neutrales.* — Das Salz besteht nur in Verbindung mit wenigstens 3 At. Wasser. Behandelt man daher Kupferoxyd mit der concentrirtesten Salpetersäure, und gießt ihren Ueberschuß ab, so bleibt ein grünes Pulver, größtentheils basisches, in Wasser unlösliches Salz. Erst bei 1,42 spec. Gew. der Säure entsteht nur neutrales Salz. GRAHAM. — Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure ist anfangs grün, wohl weil sie salpetrigs. Kupferoxyd hält, und bläut sich erst bei längerem Stehen. Aus der blauen Lösung schießt das Salz in blauen Krystallen an, welche ätzend metallisch schmecken und die Haut zerfressen. Sie sind, bei höherer Temperatur [bei 20°, GLADSTONE; oberhalb 26°, ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] 27, 15; *J. B.* 1859, 114)] gebildet, säulenförmig und halten 3 At. Wasser, dagegen, in größerer Kälte entstanden, tafelförmig, mit 6 At. Wasser. GRAHAM. Die ersteren schmelzen bei 114°,5 und kochen, unter Abgabe von Salpetersäure und Abscheidung von a, bei 170°. ORDWAY. Die letzteren verwittern im Vacuum über Vitriolöl, bis sie die Hälfte ihres Wassers verloren haben, GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 13), schmelzen bei 38°, PROUST, zersetzen sich bei 26°,4 in eine Flüssigkeit und dreifach-gewässertes Salz, ORDWAY, gehen dann unter Verlust von Wasser und Säure in a über und lassen 27 Proc. Oxyd. PROUST. Schon bei 65° geht das neutrale Salz in a über. GRAHAM. Die Krystalle verpuffen schwach auf glühenden Kohlen, stärker mit Phosphor unter dem Hammer. BRUGNATELLI. Ihr Pulver wird durch Stanniol, in welches es gewickelt wird, unter Schmelzung mit einer, bisweilen bis zum Funkensprühen gehenden Erhitzung zersetzt. HIGGINS (*Crell chem. J.* 1, 171). Mit der Lösung getränktes Papier entzündet sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze. Zersetzt sich mit salpeters. Ammoniak, mit welchem es abgedampft wird, bei einer gewissen Concentration mit heftiger Verpuffung. — Löst sich leicht in Wasser und zerfließt an der Luft; löst sich auch in ziemlich starker Salpetersäure, wird aber aus seiner conc. wässrigen Lösung nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 159) durch Salpetersäure von 1,522 als Krystallpulver gefällt.

Dreifach-gewässert.			GLADSTONE. Mittel.	GERHARDT.
CuO	79,5	32,92	32,77	31,2
N^2O^5	108	44,72		
3 H^2O	54	22,36	22,45	
$Cu.O^2.(NO^2)^2,3H^2O$	241,5	100,00		

Sechsfach-gewässert.			PROUST.
CuO	79,5	26,90	27
N^2O^5	108	36,55	
6 H^2O	108	36,55	
$Cu.O^2.(NO^2)^2,6H^2O$	295,5	100,00	

* GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 178) nahm in ersterem Salz 4 Atome Wasser an.

D. *Kupferoxydul-Ammoniak.* — Man bringt Kupferfeile mit Kupferoxyd-Ammoniak, Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat mit wässrigem Ammoniak in einem verstopften Gefäße zusammen. WAGNER (*Chem. Centr.* 1863, 239) vermischt gleiche At. Kupfervitriol und unterschwefligs. Natron, fällt mit Natron und löst den ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak. — Farblose Flüssigkeit, die sich beim Zutritt der Luft von oben nach unten blau färbt. BERGMAN (*Opusc.* 3, 389). PROUST. — Dient als kräftiges Reductionsmittel. WAGNER. — Einleiten von Acetylen erzeugt Acetylenkupfer als rothen explosiven Niederschlag.

E. *Kupferoxyd-Ammoniak.* — Durch Aussetzen der vorigen Auflösung an die Luft; durch Zusammenbringen der Kupferfeile mit wässrigem Ammoniak und hinlänglicher Luft, des Kupferoxyds oder Kupferoxydhydrats mit wässrigem Ammoniak. Bei Abwesenheit aller Säure, namentlich der Kohlensäure, scheint das Ammoniak nach BERZELIUS kaum etwas trocknes Kupferoxyd lösen zu können; die Lösung erfolgt aber sogleich reichlich bei Zusatz eines Tropfens Ammoniaksalzlösung. Vergl. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 32). — Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kupferoxyd unter Luftzutritt, MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 441), von Ammoniak auf Kupfer bei Gegenwart von Luft und Sauerstoff entsteht stets salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak, SCHÖNBEIN (*Berl. Akad. Ber.* 1856, 580; *J. B.* 1856, 311), und zwar nimmt nach BERTHELOT u. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 381; *J. B.* 1863, 273) das Kupfer genau doppelt so viel Sauerstoff auf wie das Ammoniak. Die letztere Einwirkung findet unter Wärmeentwicklung statt. PELIGOT (*Compt. rend.* 47, 1034). Sie wird bei Zusatz von einigen Tropfen Salmiaklösung, SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 76, 344; *J. B.* 1859, 217), oder Platinchloridlösung, KNOP (*Chem. Centr.* 1859, 463), erheblich befördert. Vergl. salpetrigs. Kupferoxyd-Ammoniak (III, 670). — Dunkel lasurblaue Flüssigkeit, welche Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur auflöst. SCHWEIZER (*J. pr. Chem.* 72, 109; *J. B.* 1857, 247). Phosphor entfärbt durch Bildung von Kupferoxydul-Ammoniak und schlägt zuletzt das Kupfer metallisch nieder; auch Zink und Kobalt fällen Kupfer. Eisen reducirt das Kupfer unvollständig; Arsen, Kadmium und Zinn wenig, Blei zeigt kaum Spuren von Reduction. FISCHER (*Pogg.* 8, 492). Eisen wirkt nicht auf die reine Lösung, schlägt aber aus der mit Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder schwefels. Kali versetzten langsam das Kupfer nieder, indem es sich nur an einzelnen Stellen mit Warzen bedeckt, die aus Kupfer und aus Eisenoxydulhydrat bestehen, und sich ausbreiten, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Ein großer Ueberschuß von Ammoniak hindert diese Fällung, besonders leicht bei der mit Salpeter oder schwefels. Kali versetzten Flüssigkeit. WETZLAR (*Schw.* 50, 101). — Schweflige Säure fällt aus dem Kupferoxyd-Ammoniak fast alles Kupfer als rothbraunes Oxydul, welches etwas schweflige Säure [und Ammoniak?] hält. A. VOGEL. Die Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, läßt das Kupferoxyd als Hydrat fallen. Auch Kali, von welchem um so mehr erforderlich ist, je mehr das Ammoniak vorherrscht, fällt das Kupferoxyd, wenigstens in einiger Zeit, nach BERZELIUS vollständig als nach dem Waschen mit heißem Wasser kalifreies Hydrat; beim Kochen scheidet

sich sogleich schwarzes Oxyd ab. — Vergl. Kupferoxydhydrat (III, 599) und Kupferoxydkali (III, 671).

a. $4NH^3,3CuO,6H^2O$. — Ein Mal von KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 283) bei der Fällung von Kupferchlorid mit Ammoniak als blauer Niederschlag erhalten. Dem Kupferoxydhydrat ähnlich, leicht auszuwaschen, ohne dabei Ammoniak zu verlieren; chlorfrei. Verändert sich nicht bei 149°, zersetzt sich aber bei etwas höherer Temperatur unter einigem Zischen in Stickgas, Ammoniak, viel Wasser und ein rothes Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul.

b. $4NH^3,CuO,4H^2O$. — Man erkältet die Mutterlauge von chroms. Kupferoxyd-Ammoniak, um den größten Theil vom aufgelösten Salz abzuscheiden, verdunstet hierauf die Flüssigkeit in trockner Ammoniakatmosphäre (aus gebranntem Kalk und einem Gemenge von Kalihydrat und Salmiak dargestellt), läßt den Rückstand, der noch chroms. Kupferoxyd-Ammoniak hält, in einer feuchten Ammoniakatmosphäre zerfließen, gießt die Flüssigkeit vom ungelösten Salz ab und verdunstet sie unter trocknem Ammoniak. — Lange, lasurblaue, leicht zerbrechliche und zerfließliche Nadeln, an der Luft und durch Wasser leicht zersetzbar. Beim Erhitzen verglimmen sie, geben Wasser, Ammoniak [und Stickstoff] ab und lassen metallisches Kupfer. Werden mehrere Krystalle in einer offenen Platinschale an einem Puncte zum Glühen erhitzt, so verglimmt die ganze Masse, indem sich jeder Krystall nach der Axe verlängert, windet und zuletzt ein dünnes gebogenes Rohr von Kupfer zurückläßt. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 438).

	a.		KANE.		b.		MALAGUTI u. SARZEAU.
4 NH^3	68	16,40	15,70	4 NH^3	68	30,98	30,55
3 CuO	238,5	57,54	57,19	CuO	79,5	36,22	35,77
6 H^2O	108	26,06		4 H^2O	72	32,80	
$4NH^3,3CuO,6H^2O$	414,5	100,00		$4NH^3,CuO,4H^2O$	219,5	100,00	

F. *Kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Man löst Kupferfeile (bei Luftzutritt), schwarzes Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlens. Kupferoxyd in wässrigem $^2/_3$- oder halb-gesättigt-kohlens. Ammoniak. — 100 Th. halb-gesättigt-kohlens. Ammoniak, in 1440 Th. Wasser gelöst, nehmen in 24 Stunden vom trocknen Kupferoxyd 2,38, vom Hydrat 17,03 Th. auf. BISCHOF (*Schw.* 64, 72). — Die Lösung ist etwas blasser lasurblau, als die des Kupferoxyds in ätzendem Ammoniak. Sie entwickelt beim Erhitzen kohlens. Ammoniak, kommt auf ein Mal in lebhaftes Aufwallen und setzt fast alles Kupfer in schmutzig blaugrünen Rinden ab, welche Ammoniak halten. BUCHOLZ (*Beitr.* 1, 92). Sie setzt zuerst schmutziggrünes kohlens. Kupferoxyd, dann braunes Oxyd ab. BISCHOF. Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhält man eine grüne Rinde. BUCHOLZ. Kali fällt beim Kochen schwarzes Oxyd. H. ROSE. — Die conc., mit $^2/_3$-gesättigt-kohlens. Ammoniak gesättigte Lösung giebt auf Zusatz von 2 Maß Weingeist nach zwölf Stunden große, bis 5 cm. lange, dunkelblaue, durchscheinend purpurblaue Nadeln, mit Weingeist zu waschen und schnell an der Luft zu trocknen. Auch beim Digeriren von kohlens. Kupferoxyd mit weingeistigem kohlens. Ammoniak erhält man diese Krystalle. In Weingeist und Aether unlöslich, zersetzen sie sich mit Wasser unter Abscheidung von $2CuO,CO^2,2H^2O$. Bei schnellem Erhitzen in Kohlensäure verglimmt das Salz lebhaft, unter Sublimation von etwas kohlens. Ammoniak, und läßt metallisches Kupfer. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 10, 116).

			Favre (Mittel).
2 N	28	17,77	18,20
6 H	6	3,81	3,97
CuO	79,5	50,48	50,43
CO^2	44	27,94	
$2NH^3,CuO,CO^2$	157,5	100,00	

G. *Borstickstoffkupfer.* — Balmain's Borstickstoffkupfer, durch Glühen von Borsäure mit Cyankupfer erhalten, ist Borstickstoff oder ein diesen Körper haltendes Gemenge. Vergl. I, 2, 521.

H. *Borsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — 1. Man vermischt ammoniakalische Lösungen von gleichen At. Borax und essigs. Kupferoxyd und überschichtet mit Weingeist. — 2. Man löst 1 At. essigs. Kupferoxyd in Ammoniak, fügt 2 At. Borsäure zu, erwärmt und filtrirt heiß. — Prachtvoll dunkelblaue Krystalle, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Ammoniakflüssigkeit leicht zu reinigen. Sie verwittern an der Luft, riechen stark nach Ammoniak und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von bors. Kupferoxyd. Pasternack (*Ann. Pharm.* 151, 227; *J. B.* 1869, 281).

			Pasternack. (1)	(2)
4 NH^3	68	17,20	17,56	17,39
CuO	79,5	20,08	20,10	19,85
2 B^2O^3	140	35,41		
6 H^2O	108	27,31	26,77	27,65
$4NH^3,CuO,2B^2O^3,6H^2O$	395,5	100,00		

I. *Orthophosphors. Kupferoxyd-Ammoniak.* — a. $4NH^3,3CuO,P^2O^5$. — Frisch gefälltes phosphors. Kupferoxyd löst sich ziemlich langsam, aber vollständig in Ammoniak zu einer dunkelblauen, auf Cellulose einwirkenden Flüssigkeit. Weingeist fällt daraus einen tiefblauen Syrup, welcher zu einer grünblauen krystallischen, in Wasser kaum löslichen Masse austrocknet. Dieselbe wird direct mittelst weingeistigen Ammoniaks erhalten. Leicht in ammoniakhaltigem Wasser löslich. Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 41; *J. B.* 1862, 203). — b. $20NH^3,2CuO,3P^2O^5,21H^2O$. — Man löst das ausgewaschene Salz $8CuO,3P^2O^5,11H^2O$ (III, 615) in möglichst wenig Ammoniak, schichtet darüber eine Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist, löst den sich allmählich abscheidenden dunkelblauen Syrup in Ammoniak und gießt wieder weingeistiges Ammoniak darüber. Nach Wochen setzen sich deutliche himmelblaue monoklinische Krystalle ab. Combination des Prismas ∞P mit der Basis 0P, welche letztere unter etwa 65° gegen die Hauptaxe geneigt ist. Fast immer Zwillingskrystalle „mit der stumpfen Säulenkante" (∞P∞?) aneinandergewachsen. Sie berühren oder durchkreuzen sich. Leicht in kaltem Wasser löslich; riecht stark nach Ammoniak, zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Ammoniakverlust zu einem bläulichweißen Pulver. Metzner (*Ann. Pharm.* 149, 66; *J. B.* 1869, 281).

	a.		Schiff.
4 NH^3	68	15,16	15,35
3 Cu	190,5	42,48	42,46
P^2O^5	190	42,36	
$4NH^3,3CuO,P^2O^5$	448,5	100,00	

	b.		Metzner.
20 NH^3	340	26,10	26,62
2 CuO	159	12,19	12,65
3 P^2O^5	426	32,70	32,51
21 H^2O	378	29,01	
$20NH^3,2CuO,3P^2O^5,21H^2O$	1303	100,00	

K. *Pyrophosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — a. $8NH^3,8CuO,3P^2O^5,8H^2O$. — Beim Ueberschichten einer Lösung von pyrophosphors. Kupferoxyd in Ammoniak mit Weingeist scheiden sich allmählich Krystallwarzen aus. Sie werden beim Glühen braun und lösen sich schwer in Wasser. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 133; *J. B.* 1847 u. 1848, 350). — b. $4NH^3,2CuO,P^2O^5,H^2O$. — Die dunkelblaue, Cellulose angreifende Lösung von pyrophosphors. Kupferoxyd in Ammoniak verliert schon bei mittlerer Temperatur Ammoniak und wird grün; beim Eindampfen erhält man grüne, wenig in Wasser lösliche Krystallwarzen. Das Salz liefert beim Erhitzen unter starkem Aufblähen eine bläulichweiße, schwammige, in Säuren und Ammoniak leicht lösliche Masse, dann unter weiterem Gewichtsverlust weißes pyrophosphorsaures Kupferoxyd. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 123, 1; *J. B.* 1862, 203).

a. Neben Salmiak und Kalk.			SCHWARZENBERG.
8 NH^3	136	10,13	11,39
8 CuO	636	47,39	46,76
3 P^2O^5	426	30,25	31,14
8 H^2O	144	10,73	10,17
$8NH^3,8CuO,3P^2O^5,8H^2O$	1342	100,00	100,00

b. Neben Schwefelsäure.			SCHIFF.
4 NH^3	68	17,57	17,6
$Cu^2.O^4.P^2O^3$	301	77,78	77,7
H^2O	18	4,65	4,7
$4NH^3,2CuO,P^2O^5,H^2O$	387	100,00	100,0

L. *Dimetaphosphorsaures Ammonium-Kupferoxyd.* — Man vermischt die ziemlich conc. Lösungen von 2 At. dimetaphosphors. Ammoniumoxyd und 1 At. Kupferchlorid und fügt Weingeist hinzu. Sehr schwer in Wasser lösliche, lebhaft blaue, verworrene Krystallnadeln. Hält gewöhnlich 4 At. Wasser, von welchen 2 At. theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 100° entweichen (a). — Zuweilen, anscheinend bei großem Ueberschuß von Ammoniumsalz bilden sich luftbeständige Krystalle mit 2 At. Wasser, die bei 100° kein Wasser verlieren. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 345; *J. B.* 1849, 240).

a.			FLEITMANN.
CuO	79,5	16,31	16,32
2 P^2O^5	284	58,26	
$(NH^4)^2O$	52	} 18,05	17,78 } 24,63
2 H^2O	36		
2 H^2O	36	8,38	6,85
$(NH^4)^2O,CuO,2P^2O^5,4H^2O$	487,5	100,00	

b.			FLEITMANN.
CuO	79,5	17,61	17,39
2 P^2O^5	284	62,90	
$(NH^4)^2O$	52	} 19,49	19,56
2 H^2O	36		
$(NH^4)^2O,CuO,2P^2O^5,2H^2O$	451,5	100,00	

Phosphaminsaures Ammoniumoxyd giebt mit Kupferoxydsalzen einen hellblauen Niederschlag. SCHIFF.

M. *Pyrophosphaminsaures Kupferoxyd.* — Die wässrige Lösung der aus Chlorphosphorstickstoff durch Weingeist und Ammoniak entstehenden Producte (I, 2, 529) wird schwach sauer gemacht und mit Kupfervitriollösung gekocht. — Blauer, flockiger Niederschlag, der in der Hitze schmilzt, sich aufbläht, schwarz, dann heller wird, Ammoniak entwickelt und das beim Eisenoxydsalze erwähnte Sublimat (III, 371) liefert. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 135; *J. B.* 1850, 285). Vergl. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 151).

Bei 100°.			GLADSTONE.
2 N	28	4,88	4,72
4 P	124	21,59	
8 H	8	1,38	1,94
3 CuO	238,5	41,51	42,42
11 O	176	30,64	
$Cu^3.O^6.(P^2NH^2O^3)^2,2H^2O$	574,5	100,00	

N. *Pyrophosphortriaminsaures Kupferoxyd.* — a. *Zweibasisches.* — 1. Man bringt Pyrophosphortriaminsäure (I, 2, 530) in die Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem kohlens. Ammoniak. — 2. Man digerirt die Säure einige Zeit mit gelöstem essigs. Kupferoxyd. — Grünes, in Ammoniak unlösliches Pulver, aus welchem verdünnte Säuren Kupfer ausziehen. — b. *Einbasisches?* — Die Säure giebt beim Behandeln mit einer durch ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd einen blaßblauen Niederschlag. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *J. B.* 1866, 149).

	a. Bei 100°.		GLADSTONE u. HOLMES. (1)	(2)
Cu	63,5	26,85	27,07	
2 P	62	26,22	26,18	75,41
3 N	42	17,76	17,17	
5 H	5	2,11		
4 O	64	27,06		
$Cu.O^2.P^2N^3H^5O^2$	236,5	100,00		

Ein *pyrophosphonitrilsaures Kupferoxyd* wird von GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 7, 15; *J. B.* 1869, 238) kurz erwähnt.

O. *Tetraphosphopentazotsaures Kupferoxyd.* — Die Säure (I, 2, 532) zersetzt wässriges Kupferchlorid; die so erhaltene Verbindung hält 21,52 Proc. N und 6,12 Cu, keiner einfachen Formel entsprechend. Sie nimmt beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferlösung mehr Kupfer auf (gef. 11,49 Proc.). GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 261; *J. B.* 1868, 191).

P. *Schwefelkupfer-Ammonium.* — 1. Man löst die Verbindung $4NH^3,2Na^2O,CuO,Cu^2O,4S^2O^2$ in gelbem Schwefelammonium, wobei sie zuerst braun, dann schwarz wird, und stellt die Lösung, vor oxydirendem Einfluß geschützt, ruhig hin. Beim Schütteln fällt das Sulfosalz amorph und zinnoberroth nieder, auch Reiben an den Gefäßwänden befördert die Abscheidung, aber zugleich die von Schwefel. PELTZER (*Ann. Pharm.* 128, 184; *J. B.* 1863, 278). — 2. Man tropft eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte verdünnte Kupfervitriollösung in gelbes Schwefelammonium, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, filtrirt in eine ganz anzufüllende, dann zu verschließende Flasche und läßt 1 bis 2 Tage stehen. PELTZER. Nach GESCHER (*Ann. Pharm.* 141, 350; 143, 375; *J. B.* 1867, 297) läßt sich die Verbindung fast frei von beigemengtem Schwefel erhalten, wenn man eine Mischung gleicher Volume von mit Schwefel bei etwa 40° vollkommen gesättigtem Schwefelammonium und von Einfach-Schwefelammonium anwendet. Bei überschüssigem Einfach-Schwefelammonium fällt mit den Krystallen etwas Kupfersulfid nieder. — Die Krystalle sind scharf zwischen Papier zu pressen und neben Schwefelsäure und Natronhydrat zu trocknen. GESCHER. Sie zersetzt sich durch Waschen. BLOXAM. — 3. Man läßt eine heiß bereitete Lösung von frisch gefälltem Kupfersulfid in farblosem, frisch bereitetem oder mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium bei Luftabschluß erkalten. BLOXAM (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 94; *J. B.* 1865, 270). — 4. Man gießt eine bei Luftabschluß bereitete chloridfreie Lösung von Kupferchlorür in Chlorammonium; oder eine farblose Mischung von Kupferchlorid mit unterschwefligs. Natron, oder eine ammoniakalische Lösung von schwefligs. Ammonium-Kupferoxydul (Q, b) vorsichtig in ziemlich conc. Mehrfach-Schwefelammonium, das mit einer Schicht von gereinigtem Petroleum bedeckt ist, unter Umrühren, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Sollte sich Schwefel abscheiden, so fügt man Einfach-Schwefel-

ammonium hinzu. Bei Abwesenheit von Kupferchlorid bildet sich kein Schwefelkupfer. VOHL (*J. pr. Chem.* 102, 32; *J. B.* 1867, 298). — Granatrothe, PELTZER, scharlachrothe, BLOXAM, zinnoberrothe, VOHL, concentrisch vereinigte Nadeln. Das Salz wird unter Verlust von Schwefelammonium rasch braun, behält aber häufig die krystallische Structur, läßt sich dann durch Ueberleiten von trocknen Schwefelammoniumdämpfen regeneriren und nimmt unter merkbarer Wärmeentwicklung die hochrothe Farbe wieder an. PELTZER. Rasch neben Vitriolöl getrocknet wird es kupferroth und bleibt übrigens fast unverändert; das feuchte Salz zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung, BLOXAM, es oxydirt sich rasch. PELTZER. — Beim Erhitzen entweicht eine Spur Wasser und viel Schwefelammonium; es bleibt ein schwarzer Rückstand, der bei weiterem Erhitzen viel Schwefel abgiebt. BLOXAM. Im Kohlensäurestrom mit Salzsäure zersetzt, läßt es blauschillernde Pseudomorphosen von CuS^3, aus welchen Schwefelkohlenstoff viel Schwefel zieht. GESCHER. — Warmes Wasser löst das Salz bis auf einen schwarzen Rückstand. Die gelbe Lösung wird beim Stehen dunkelgrün und giebt mit Salzsäure einen schwarzen Niederschlag. — Warme Kalilauge löst theilweise zur rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher bei weiterem Erwärmen schwarzes, bei Zusatz verdünnter Säuren rostfarbenes Schwefelkupfer niederfällt. Ammoniak löst das rothe Salz etwas, kohlens. Natron löst etwas mit gelblicher Farbe, ebenso absoluter Weingeist; Aether löst nicht. Verdünnte Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff und fällen rothbraunes (bis braunschwarzes) Schwefelkupfer, welches nach GESCHER, nicht nach PELTZER freien Schwefel hält. Nach BLOXAM wirkt Salzsäure erst beim Erhitzen und scheidet unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Körper, aber keinen Schwefel ab. Salpetersäure oxydirt erst in der Hitze, unter Abscheidung von Schwefel. BLOXAM.

			PELTZER.	BLOXAM.	GESCHER.
2 NH^4	36	9,30	9,04	9,07	9,45
2 Cu	127	32,78	30,59	32,38	29,98
7 S	224	57,92	58,09	58,57	61,31
$(NH^4)^2S,2CuS^3$	387	100,00	97,72	100,02	100,74

Das von PELTZER und von GESCHER untersuchte Salz hielt freien Schwefel, der nach GESCHER durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann, während nach PELTZER das Salz sich mit Schwefelkohlenstoff zersetzt.

Q. *Schwefligsaures Ammonium-Kupferoxydul.* — a. $(NH^4)^2O,SO^2$, $2(Cu^2O,SO^2),2H^2O$. — Man versetzt Kupfervitriollösung mit einem großen Ueberschuß von schwefligs. Ammoniak unter Zusatz von so viel schwefliger Säure, daß keine Fällung entsteht, und erwärmt gelinde. Beim Stehen in verschlossenen Gefäßen scheiden sich schöne weiße, stark lichtbrechende Blättchen ab. — Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sich dieses Salz in rothes schwefligs. Kupferoxyduloxyd (III, 622). BÖTTINGER (*Ann. Pharm.* 51, 411).

Neben Schwefelsäure.			BÖTTINGER. Mittel.	MUSPRATT.
2 NH^3	34	6,01	4,50	
2 Cu^2O	286	50,53	50,24	
3 SO^2	192	33,92	34,45	34,00
3 H^2O	54	9,54		
$(NH^4)^2.O^2.SO,2(Cu^2.O^2.SO),2H^2O$	566	100,00		

MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 64, 245). Nach SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter*, Lund

1870, 43) läge hier nur Salz b mit schwefligs. Kupferoxydoxydul verunreinigt vor, was sich jedoch schwierig mit Böttinger's Beschreibung vereinigen läßt. Vergl. auch R (1).

b. $(NH^4)^2O,SO^2,Cu^2O,SO^2$. — *α. Wasserfreies.* — 1. Fügt man zu überschüssigem schwefligs. Ammoniak eine Lösung von Kupfervitriol, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Kupfervitriol, besonders beim Erwärmen leicht löst. Aus der Lösung setzen sich farblose bis gelbliche 6-seitige Blättchen ab, mit kaltem Wasser zu waschen. In sehr concentrirter Lösung bildet sich ein rehfarbener, körniger Niederschlag von demselben Salz, aus dicken, an den Kanten abgestumpften Prismen bestehend. Rogojski (*Compt. chim.* 1851, 156; *J. B.* 1851, 366). — 2. Man fällt schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem schwefligs. Ammoniak und leitet durch das braune Gemisch schweflige Säure, bis es entfärbt ist. Rogojski. — 3. Man leitet durch die Lösung von schwefligs. Kupferoxyduloxyd in Ammoniak nicht zu lange schweflige Säure. Rogojski. — 4. Man leitet schweflige Säure durch die Mutterlauge von Salz d. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 31). — 5. Man löst Kupferchlorür in der genau nöthigen Menge von mit schwefliger Säure gesättigtem wässrigem schwefligs. Ammoniak. Das Salz scheidet sich nach einigen Stunden in 6-seitigen Tafeln ab, welche aus einem rhombischen Oktaeder und einem Prisma gebildet sind. Péan de Saint-Gilles. — 6. Man versetzt eine siedende mit Ammoniak übersättigte Lösung von salpeters. oder schwefels. Kupferoxyd allmählich mit schwefligs. Ammoniak, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt ist, übersättigt mit ausgekochter conc. Essigsäure und läßt in verschlossenem Kolben erkalten. Scheidet sich während des Siedens ein rothes Pulver ab, so muß mehr Ammoniak und schwefligs. Ammoniak zugesetzt werden. Das Salz ist mit kaltem luftfreiem Wasser zu waschen. Vohl (*J. pr. Chem.* 95, 218; *J. B.* 1865, 270). — Weiße perlglänzende Blättchen. In kaltem Wasser unlöslich, werden sie beim Sieden mit Wasser zu rothem Kupferoxydul und entwickeln schweflige Säure, während schwefligs. Ammoniak gelöst bleibt. Conc. Schwefelsäure erzeugt schwefels. Kupferoxyd und metallisches Kupfer; wässriger Kupfervitriol bildet schwefligs. Kupferoxyduloxyd. Rogojski. Durch Einleiten von schwefliger Säure wird das Salz unter Bildung von schwefligs. Kupferoxydul zersetzt, Rogojski; nach Péan de Saint-Gilles erfolgt nur bei Luftzutritt Zersetzung und zwar bildet sich schwefligsaures Kupferoxyduloxyd. S. auch schwefligs. Kupferoxydul (III, 622).

			Rogojski (Mittel).
2 N	28	8,67	7,90
8 H	8	2,48	2,60
2 Cu	127	39,32	39,38
2 S	64	19,81	20,20
6 O	96	29,72	
	323	100,00	

$(NH^4)^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO$

Oder:			Péan de Saint-Gilles.	Krumme.	Svensson.
$(NH^4)^2O$	52	16,10	15,5	16,01	14,61
Cu^2O	143	44,27	44,5	44,20	44,59
2 SO^2	128	39,63	40,0	39,70	39,64
	323	100,00	100,0	99,71	98,84

$(NH^4)^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO$

Krumme (bei Vohl a. a. O.).

β. Gewässertes. — 1. Man leitet schweflige Säure in eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol. — 2. Man entfärbt durch Kupfer eine ammoniakalische Lösung von essigs. Kupferoxyd und leitet dann schweflige Säure ein. — Sechsseitige farblose Tafeln, bisweilen durch einen orangefarbenen Körper verunreinigt, daher durch Lösen in schwachem Ammoniak

und Einleiten von schwefliger Säure zu reinigen. In trocknem Zustande luftbeständig. COMMAILLE (*J. Pharm.* [4] 6, 109; *J. B.* 1867, 300).

			COMMAILLE. (1)	(2)
$(NH^4)^2O$	52	14,48	13,94	14,01
Cu^2O	143	39,83	40,34	42,36
2 SO^2	128	35,66	37,14	37,68
2 H^2O	36	10,03		
$(NH^4)^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,2H^2O$	359	100,00		

c. $5([NH^4]^2O,SO^2),Cu^2O,SO^2,2H^2O$. — Ist bei Darstellung von schwefligs. Ammonium-Kupferoxydul (d) die Lösung von schwefligs. Kupferoxydul in (etwas freie Säure haltendem) schwefligs. Ammoniak zu einem Brei von d (s. d, 4) erstarrt, so färbt vorsichtig zugesetztes Ammoniak die Flüssigkeit gelbgrün, löst das ausgeschiedene Salz d wieder auf und bewirkt, daß die Lösung besonders beim Erwärmen bedeutend mehr rothes Salz aufnimmt. Sie scheidet jetzt beim Erkalten reichliche Mengen kleiner gelber oder gelbgrüner kurzer Nadeln von c ab. Beim Stehen der Mutterlauge, oder bei Anwendung von zu viel Ammoniak bildet sich bald blaues unterschwefels. Kupferoxyd-Ammoniak (III, 660), jedoch kann, bevor diese Zersetzung eingetreten, aus der Mutterlauge durch einige Tropfen halb-gesättigt-schwefligs. Ammoniak noch eine Ausscheidung von c erhalten werden. — Die gelben Nadeln werden an der Luft grün, doch weniger leicht wie d. Sie lösen sich leicht in Wasser, welche Lösung sich bald zersetzt. SVENSSON.

			SVENSSON (Mittel).
5 $(NH^4)^2O$	260	31,60	31,19
Cu^2O	143	17,35	17,16
6 SO^2	384	46,67	45,59
2 H^2O	36	4,38	
$5([NH^4]^2.O^2.SO),Cu^2.O^2.SO,2H^2O$	823	100,00	

d. $7([NH^4]^2O,SO^2),Cu^2O,SO^2,10H^2O$. — 1. Man vermischt Kupferchlorür mit einem großen Ueberschuß von schwefligs. Ammoniak, wo in kurzer Zeit viel kleine weiße Nadeln niederfallen oder bei conc. Lösung von schwefligs. Ammoniak das Ganze gesteht. Die Nadeln verwandeln sich beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser in große vierseitige Prismen, welche sich an der Luft sehr schnell verändern; daher man mit schwach schwefligs. Wasser wäscht und schnell im Vacuum trocknet. PÉAN DE SAINT-GILLES. — 2. Leitet man schweflige Säure in gelöstes Kupferoxyd-Ammoniak, so erhält man eine bräunliche oder rothgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten dieselben feinen weißen Nadeln absetzt. SVENSSON. — 3. Man setzt festen oder gelösten Kupfervitriol zu stark überschüssigem schwefligs. Ammoniak. SVENSSON. — 4. Das rothe schwefligs. Kupferoxydoxydul wird in bedeutender Menge von schwefligs. Ammoniak aufgenommen, welche Lösung plötzlich zu kleinen Nadeln von d erstarrt. SVENSSON. — Löst sich sehr leicht in seiner Mutterlauge und in Wasser. Letztere Lösung scheint sich bald zu oxydiren, die in der Mutterlauge verändert sich nicht merkbar, außer bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Leitet man schweflige Säure zu dem in der Mutterlauge gelösten Salze, so bildet sich b. SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter*, Lund 1870, 13).

			Péan de Saint-Gilles.	Svensson.
14 NH^3	238	19,84	19,7	18,32
Cu^2O	143	11,93	12,0	11,18
8 SO^2	512	42,71	42,3	40,28
17 H^2O	306	25,52		
$7[(NH^4)^2.O^2.SO],Cu^2.O^2.SO,10H^2O$	1199	100,00		

Svensson nimmt 4 At. H^2O mehr an, doch war sein Salz nur gepreßt, während Péan de Saint-Gilles im Vacuum trocknete.

R. *Schwefligsaures Ammonium-Kupferoxyduloxyd.* — 1. Eine mit schwefliger Säure gesättigte Kupfervitriollösung erzeugt, wenn sie mit einer hinreichenden Menge von mit schwefliger Säure gesättigtem schwefligs. Ammoniumoxyd versetzt wird, reichlich hellgrüne Blättchen (rhombische, doppelbrechende Tafeln mit abgestumpften Kanten), welche sich in Wasser und schwachen Säuren nicht auflösen. Péan de Saint-Gilles. Vergl. Q, a. — 2. Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit weniger Ammoniak als zur völligen Lösung des gebildeten Niederschlags erfordert wird und leitet schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit rein grün ist, so bilden sich dicke grünliche Schuppen dieses Salzes. Svensson. — Verwandelt sich bei längerer Berührung mit sauren Flüssigkeiten in schwefligs. Kupferoxyduloxyd. Ammoniak bildet eine blaue Lösung, Kali gelbliches [Oxydoxydul-] Hydrat und Ammoniak. Beim Kochen mit reinem Wasser bleibt hauptsächlich schwefligs. Kupferoxyduloxyd. Péan de Saint-Gilles.

			Péan de St.-Gilles (1).	Svensson.
2 NH^3	34	4,45	4,28	4,61
5 Cu	317,5	41,58	41,57	41,55
4 SO^2	256	33,53	33,58	
3 O	48	6,29		
6 H^2O	108	14,15		
$(NH^4)^2.O^2.SO,2(Cu^2.O^2.SO),Cu.O^2.SO,5H^2O$	763,5	100,00		

S. *Unterschwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — 1. Man übersättigt mäßig verdünntes unterschwefels. Kupferoxyd mit Ammoniak, bis zum Verschwinden des Niederschlags. Aus der Flüssigkeit schießen bald Krystalle an. Heeren. — 2. Man fällt schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak mit unterschwefels. Baryt. Schweizer (*J. pr. Chem.* 67, 430; *J. B.* 1856, 404). — Luftbeständige lasurblaue rectanguläre Tafeln, Heeren, schön violettblaue dünne Prismen mit schiefer Endfläche. Schweizer. Wird erst bei 160° dunkelgrün, ohne Form und Glanz zu verlieren, und giebt etwas Ammoniak ab, während ein Theil der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure wird. Schweizer. — Löst sich schwer in kaltem Wasser, Heeren, ziemlich leicht in Wasser von 40°. Bei Abwesenheit von freiem Ammoniak zersetzt viel Wasser, Erhitzen der Lösung auf 60° oder mehr noch Kochen unter Abscheidung von Kupferoxydhydrat und Bildung von unterschwefels. Ammoniak. Salzsäure zersetzt; Eintropfen verdünnter Salzsäure entfärbt die Lösung plötzlich unter Abscheidung eines Niederschlages von $7CuO,2CuCl^2,9H^2O$ (gef. 56,26 CuO, 24,22 $CuCl^2$), welcher wahrscheinlich ein Gemenge von Braunschweiger Grün und Kupferoxydhydrat ist.

			Schweizer.
4 NH^3	68	23,34	23,07
CuO	79,5	27,21	27,63
S^2O^5	144	49,45	49,30
$4NH^3,CuO,S^2O^5$	291,5	100,00	100,00

Auch Hekren giebt dieselbe Zusammensetzung.

T. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — a. NH^3,CuO,SO^3. — Bleibt zurück bei gelindem Erhitzen des mit Ammoniakgas gesättigten trocknen schwefels. Kupferoxyds, Graham, oder bei allmählichem Erhitzen von c nicht über 205°. Kane. — b. $2NH^3,CuO,SO^3$. — Bleibt bei allmählichem Erhitzen von c auf 149°. — Apfelgrünes Pulver, welches sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser allmählich, beim Befeuchten mit wenig Wasser unter starker Wärmeentwicklung sogleich blau färbt; trocknet man hierauf bei 27°, so haben 100 Th. Pulver 27,8 Th. (3 At. = 27,91) Wasser aufgenommen. Ueberschüssiges Wasser zersetzt in c, schwefels. Ammoniak und niederfallendes basisch-schwefels. Kupferoxyd ε (III, 626). Kane. — c. $4NH^3,CuO,SO^3,H^2O$. — *Kupfersalmiak.* — Durch Uebersättigen des gepulverten oder in wenig Wasser gelösten Kupfervitriols mit Ammoniak bis zur vollständigen Wiederauflösung. — Krystallisirt beim Abdampfen, beim Ueberschichten der Flüssigkeit mit Weingeist oder beim starken Erkälten. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Weingeist, so fällt das Salz als blaues Krystallmehl nieder. — Dunkel lasurblaue durchsichtige Prismen des rhombischen Systems, welche durch die große Anzahl der vertikalen Flächen fast cylindrisch erscheinen. Es sind $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\bar{2}$, $\infty \bar{P}3/2$, ∞P, $\infty P\breve{2}$, $\infty P\breve{\infty}$. $\infty P\bar{2}$ fehlt bisweilen. Oben liegen das Brachydoma $P\breve{\infty}$ und die Pyramiden P und $2P\bar{2}$, letzteres in einer Zone mit $P\breve{\infty}$, P und $\infty P\bar{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 96°43'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P\breve{2} = 150°39'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty \bar{P}3/2 = 120°39'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P\bar{2} = 103°58'$; $2P\bar{2} : 2P\bar{2}$ (brachydiagonale Polkante) = *140°54'; P : P (ebenso) = 127°40'; $2P\bar{2} : 2P\bar{2}$ (makrodiagonale Polkante) = *82°20'; P : P (ebenso) = 120°29'; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) = 118°53'. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu ½ Grad ab. Marignac (*Ann. min.* [5] 9, 26; *J. B.* 1856, 405). — Wird an der Luft unter Verlust von Ammoniak hellblau, undurchsichtig, dann zu einem grünen Pulver, welches nach Kühn ein Gemenge von schwefels. Ammoniak und dem basisch-schwefels. Kupferoxyd, $4CuO,SO^3$, ist. — Bei längerem Erhitzen nicht über 149° entweichen 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser; der apfelgrüne pulvrige Rückstand, $2NH^3,CuO,SO^3$ (T, b), dessen Gewicht 78,4 Proc. (Rechn. 78,81) beträgt, entwickelt bei sehr allmählichem Erhitzen auf 205° noch 1 At. Ammoniak, so daß NH^3,CuO,SO^3 bleibt, bei 260° den Rest des Ammoniaks und läßt 65,1 Proc. der ursprünglichen Verbindung an schwefels. Kupferoxyd (Rechn. 64,97). Bei raschem Erhitzen entweicht neben freiem, auch schwefels. (schwefligs., Berzelius) Ammoniak und bleibt oxydulhaltiges schwefels. Kupferoxyd. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 265). — Löst sich in 1,5 Th. kaltem Wasser. Die wässrige Lösung setzt an der Luft basisch-schwefels. Kupferoxyd, $4CuO,SO^3$, ab; dieses löst sich bei längerem Erwärmen an der Luft zum Theil wieder unter Entwicklung von Ammoniak, so daß die Flüssigkeit neben schwefels. Ammoniak auch schwefels. Kupferoxyd hält. Kühn (*Schw.* 60, 343). Auch bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung mit Wasser fällt basisch-schwefels. Kupferoxyd nieder. Vergl. basisch-schwefels. Kupferoxyd ε (III, 627). — Zink fällt aus der Lö-

sung schnell metallisches Kupfer, Kadmium und Blei fällen es nur langsam und zum geringeren Theil; Arsen zersetzt die Lösung völlig unter Bildung von arsenigs. Kupferoxyd; Wismuth, Antimon, Zinn und Eisen sind ohne Wirkung. FISCHER (*Pogg.* 8, 492).

			BERZELIUS.	BRANDES.
4 NH^3	68	27,10	26,40	21,41
CuO	79,5	32,38	34,00	33,02
SO^3	80	32,58	32,25	31,75
H^2O	18	7,33	7,35	13,36
$4NH^3,CuO,SO^3,H^2O$	245,5	100,00	100,00	99,54

d. $5NH^3,CuO,SO^3$. — Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt rasch unter starker Erhitzung und Aufschwellen zu einem lasurblauen Pulver 53,97 Proc. trocknes Ammoniakgas (Rechn. 53,28). Die Verbindung schmilzt bei mäßigem Glühen und läßt unter Entwicklung von viel Ammoniak und Bildung von wenig Wasser und schwefligs. Ammoniak ein braunes Gemenge von schwefels. Kupferoxyd und metallischem Kupfer. Sie löst sich in Wasser völlig mit dunkel lasurblauer Farbe. H. ROSE (*Pogg.* 20, 150). — Sie giebt über Schwefelsäure kein Ammoniak ab, an feuchter Luft dagegen wird das Ammoniak Atom für Atom durch Wasser ersetzt, so daß die Verbindungen $4NH^3,CuO,SO^3,H^2O$, $2NH^3,CuO,SO^3,3H^2O$ entstehen. MENDELEJEFF (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 422). Vergl. c und b.

U. *Schwefelsaures Ammonium-Kupferoxyd.* $(NH^4)^2.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2$, $6H^2O$. — Durch Vermischen des schwefels. Ammoniumoxyds mit schwefels. Kupferoxyd und Krystallisiren. Auch das Gemisch der conc. Lösungen von Salmiak und Kupfervitriol zu gleichen Maßen setzt bald Krystalle des schwefelsauren Doppelsalzes ab, während das Doppelchlorid gelöst bleibt. A. VOGEL. — Hellblaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle, BERZELIUS; isomorph mit schwefels. Magnesium-Ammoniumoxyd, MITSCHERLICH, und mit zahlreichen anderen Salzen, in denen neben einem schweren Metall ein Alkalimetall auftritt. Monoklinisch, bald von prismatischem Habitus nach ∞P, bald durch ziemlich gleiche Ausdehnung von $0P$ und $\infty P\grave{\infty}$ eine quadratische Säule bildend, bald tafelförmig durch Vorwalten von $0P$. MILLER (*Phil. Mag.* [3] 6, 105) beobachtete die Combination ∞P, $\infty P\infty$; $0P$, $P\grave{\infty}$; $2P\infty$; P. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°56′; $\infty P\infty : 0P$ = *106°6′; $\infty P : 0P$ = 103°3′; $\infty P\infty : 2P\infty$ = 136°50′; $0P : 2P\infty$ = 117°4′; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty}$ = 127°40′; $P\grave{\infty} : 0P$ = *153°50′; $P : \infty P\infty$ = 109°17′; $P : 0P$ = 136°27′; $P : \infty P$ = 120°30′. Rechnung und Beobachtung weichen bis 2° von einander ab. MURMANN u. ROTTER (*Wien. Akad. Ber.* 34, 170) fügten noch $\infty P\grave{\infty}$ und $\infty P\grave{2}$ hinzu, indessen ohne neue Messungen. Daselbst Angaben über optisches Verhalten. — Spec. Gew. 1,757, KOPP; 1,894 bei 3°,9, JOULE u. PLAYFAIR; 1,931. SCHIFF. — Die Krystalle verwittern an trockner warmer Luft, A. VOGEL, sie verlieren bei 120° 27,5 Proc. Wasser (Rechn. 27,04), RHEINECK (*Dingl.* 202, 271), schmelzen beim Erhitzen unter grüner Färbung, entwickeln Wasser und schwefels. Ammoniak. A. VOGEL. Bei schwachem Glühen lassen sie 39,1 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd (Rechn. 39,56), in Wasser vollständig löslich. RHEINECK. Sie lösen sich in 1,5 Th. kochendem Wasser und schießen beim Erkalten größtentheils wieder an. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194).

V. *Thiophosphodiaminsaures Kupferoxyd.* — Aus der neutralisirten Lösung der Säure durch Kupfervitriol. — Gelblichweiße flockige Fällung, in verdünnter Salzsäure und in Ammoniak unlöslich, löslich in Cyankalium.

Wird beim Trocknen braun, entwickelt, für sich in einer Röhre erhitzt, Ammoniak und Schwefelammonium. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 1; *J. B.* 1865, 159).

			Gladstone u. Holmes. Mittel.
2 P	62	21,74	21,38
4 N	56	19,64	19,25
8 H	8	2,80	2,98
Cu	63,5	22,16	22,58
2 S	64	22,44	22,02
2 O	32	11,22	
$Cu.(PN^2H^4SO)^2$	285,5	100,00	

W. *Selensaures Ammonium-Kupferoxyd.* — Große hellblaue luftbeständige Krystalle von 2,221 spec. Gew. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 44). Das Wasser läßt sich nicht ohne Zersetzung austreiben. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 839). Monoklinisch, isomorph mit dem schwefelsaurem Salz. Die Krystalle tafelförmig durch Vorherrschen des basischen Pinakoids. In der Zone der Hauptaxe liegen $\infty P\infty$, ∞P, $\infty P\grave{2}$, $\infty P\grave{3}$, $\infty P\infty$ (in Spuren). Außerdem das Klinodoma $P\grave{\infty}$, das Hemiorthodoma $2P\infty$, die Hemipyramide P. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = *108°23′; $\infty P : \infty P\grave{2}$ = 91°3′; $P\grave{\infty} : 0P$ = 153°43′; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty}$ = 127°26′; $\infty P : 0P$ = *102°33′; $0P : P$ = 134°45′; $\infty P : P\grave{\infty}$ = 117°0′; $\infty P : 2P\infty$ = *127°37′; P : P (klinodiagonale Polkante) = 129°36′; $0P : 2P\grave{\infty}$ = 115°38′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu $1^1/_2{}^0$ ab. Bisweilen sind Prisma und Basis so stark im Verhältniß zu den anderen Flächen entwickelt, daß die Krystalle ein rhomboedrisches Ansehen annehmen. Bisweilen bilden auch zwei parallele Prismenflächen eine Tafel. 0P gestreift nach der Klinodiagonale, ∞P nach der Hauptaxe und bei größeren Krystallen gekrümmt. Die Basis durch feine Streifung oft von Seidenglanz. TOPSÖE.

			v. Hauer.
$(NH^2)^2O$	52	10,54	
CuO	79,5	16,11	
2 SeO^3	254	51,47	51,33
6 H^2O	108	21,88	
$(NH^4)^2.O^2.SeO^2,Cu.O^2.SeO^2,6H^2O$	493,5	100,00	

X. *Kupferjodür-Ammoniak.* $4NH^3,Cu^2J^2$. — 1. 100 Th. Kupferjodür absorbiren unter Wärmeentwicklung 19,728 Th. (Rechn. 17,85) Ammoniak, welches sich bei stärkerem Erhitzen wieder völlig entwickelt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — 2. Man schließt Kupferplatten nebst einem mit Ammoniak stark übersättigten Kupferoxydsalze in eine Flasche ein, schüttelt bis die Flüssigkeit entfärbt ist und gießt bei Luftabschluß in wässriges Jodkalium. Das Kupferjodür-Ammoniak scheidet sich theils in farblosen glänzenden Säulen, theils als weißes Krystallmehl ab. Beide lassen sich nicht ohne Zersetzung trocknen, da sie an der Luft unter Ammoniakentwicklung grün werden. Die farblose Mutterlauge bläut sich an der Luft durch Bildung von Kupferjodid-Ammoniak. LEVOL (*N. J. Pharm.* 4, 328).

Y. *Kupferjodid-Ammoniak.* — 1. Wird aus der gesättigten Lösung von schwefels. oder essigs. Kupferoxyd in warmem Ammoniakwasser durch überschüssiges Jodkalium als blaues Krystallmehl gefällt und durch Umkrystallisiren aus warmem Ammoniakwasser in Krystallen erhalten. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 15, 445; *N. Tr.* 21, 2, 253). — 2. Wässriges Ammoniak löst bei Luftabschluß keine merkliche Menge Kupferjodür, bei Luftzutritt

färbt es sich von oben aus blau und löst beim Kochen alles mit dunkelblauer Farbe. Hierbei bildet der Sauerstoff der Luft aus dem Kupferjodür Jodid und Oxyd; nur bei sehr conc. Ammoniak, oder falls man erhitzt, bevor die zum Lösen des Kupferoxyds nöthige Menge Kohlensäure aus der Luft aufgenommen ist, ist, scheidet sich beim Erhitzen braunes Kupferoxyd aus. Beim Erkalten der blauen Flüssigkeit bilden sich zuerst einige farblose Krystalle von Kupferjodür-Ammoniak, hierauf die dunkelblauen des Kupferjodid-Ammoniaks, welche bei Weingeistzusatz zunehmen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — Dunkelblaue Tetraeder, BERTHEMOT, Säulen. RAMMELSBERG. Rhombisch. In den Krystallen herrscht in der Zone der Hauptaxe: ∞P$\bar{\infty}$, ∞P, ∞P$\breve{3}$, ∞P$\breve{\infty}$; in der Zone der Brachydiagonale P$\breve{\infty}$, $^3/_5$P$\breve{\infty}$; in derjenigen der Makrodiagonale $^1/_3$P$\bar{\infty}$; ferner die Pyramide P. Gewöhnlich erscheinen nur ∞P, $^1/_3$P$\bar{\infty}$, P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, $^3/_5$P$\breve{\infty}$. Die Krystalle scheinen nach ∞P$\bar{\infty}$ tafelförmig zu sein. — ∞P : ∞P = 37°10'; ∞P$\breve{3}$: ∞P$\breve{3}$ = 70°33'; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (Mittelkante) = 110°16'; ∞P$\bar{\infty}$: $^1/_3$P$\bar{\infty}$ = 146°; $^1/_3$P$\bar{\infty}$: $^1/_3$P$\bar{\infty}$ (oben) = 68°; ∞P$\bar{\infty}$: P = 144°; P : P$\breve{\infty}$ = 126°; ∞P$\breve{\infty}$: $^3/_5$P$\breve{\infty}$ = 90°; ∞P$\breve{\infty}$: ∞P = 161°25'; ∞P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{3}$ = 163°18'; P$\breve{\infty}$: $^3/_5$P$\breve{\infty}$ = 162°20'; $^3/_5$P$\breve{\infty}$: $^3/_5$P$\breve{\infty}$ = 104°4'. Die Angaben wegen schwachen Glanzes der Flächen nur bis auf Grade genau. HAHN (*Arch. Pharm.* [2] 97, 40; *J. B.* 1859, 217). — Entwickelt beim Erhitzen unter schwärzlicher Färbung Ammoniak, hierauf Jod, und läßt weißliches Kupferjodür. BERTHEMOT. Entwickelt zuerst unter grüner Färbung Ammoniak und Wasser, hierauf Jodammonium, und läßt einen Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen fulminirt und zu braunrothem Kupferjodür schmilzt. RAMMELSBERG. Zersetzt sich schnell an der Luft unter Verlust von Ammoniak und braunschwarzer (grüner, RAMMELSBERG) Färbung. BERTHEMOT. Läßt bei vorsichtigem Rösten 19,45 Proc. jodfreies Kupferoxyd (Rechn. 19,71). S. M. J. — Wasser scheidet aus den Krystallen grüne Flocken und bildet eine blaue Lösung, welche durch mehr Wasser getrübt wird. RAMMELSBERG. Kalter Weingeist oder Aether wirkt nicht ein; kochender färbt sich braun und färbt den Rückstand allmählich grün. BERTHEMOT.

			RAMMELSBERG.	JÖRGENSEN.
4 NH^3	68	16,85	16,61	
Cu	63,5	15,74	17,27	15,5
2 J	254	62,95	59,50	
H^2O	18	4,46	6,62	
$4NH^3,CuJ^2,H^2O$	403,5	100,00	100,00	

Weil die Verbindung nicht gehörig getrocknet werden konnte, gab ihre Analyse zu viel Wasser. RAMMELSBERG.

Z. *Vierfach-Jodkupfer-Ammoniak.* — *Cuprotetrammoniumtetrajodid.* S. M. JÖRGENSEN. — Von BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 296) als schwarzviolette glänzende Nadeln kurz erwähnt. — Wird die braune Lösung von Kupferjodür in jodhaltigem Weingeist (III, 636) auf 30° erwärmt und auf dieselbe Temperatur erwärmtes weingeistiges Ammoniak in nicht zu großer Menge hinzugefügt, so bildet sich in einigen Stunden ein glänzendkrystallischer Niederschlag, schnell mit kaltem Weingeist zu waschen und neben Chlorcalcium zu trocknen. — Rhombische, braunschwarze Tafeln. $^1/_2$P$\breve{\infty}$: $^1/_2$P$\breve{\infty}$ = 106°; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 68°. Kräftiger künstlicher Turmalin. — Wird an der Luft bald matt und verliert eine sehr geringe Menge Jod. Liefert bei vorsichtigem Rösten reines Kupferoxyd, beim Behandeln mit schwefliger Säure Kupferjodür, Jodammonium und schwefels. Ammoniak. S. M. JÖRGENSEN (*J. pr. Chem.* [2] 2, 353).

Neben Chlorcalcium.				Jörgensen. Mittel.	
4 NH^3	68	10,63		10,20	
Cu	63,5	9,92	29,78	9,94	29,54
J	127	19,86			
3 J	381	59,59		59,65	
$4NH^3,CuJ^2,J^2$	639,5	100,00		99,39	

AA. *Sechsfach-Jodkupfer-Ammoniak.* $4NH^3,CuJ^2,J^4,(xH^2O?)$. — Man vermischt die auf 50° erwärmten Lösungen von salpeters. Kupferoxyd-Ammoniak (III, 671) und von Jod in Jodkalium und filtrirt möglichst schnell durch den Heißwassertrichter in ein in Wasser von 50° stehendes Gefäß. In einigen Stunden scheiden sich reichlich schöne braune Krystalle ab, die nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser schnell gewaschen und in verschlossenen Gefäßen unter Wasser längere Zeit ohne bedeutende Zersetzung aufbewahrt werden können. Es bildet sich dieselbe Verbindung, einerlei ob Kupfersalz oder Jodlösung überschüssig ist. — Rectanguläre Tafeln, oft mit zwei, oft mit allen vier Ecken abgestumpft. Der dadurch gebildete Rhombus hat die Winkel 76°30′ und 103°30′. Schwacher künstlicher Turmalin. Wegen leichter Zersetzbarkeit konnte nur die relative Zusammensetzung bestimmt werden. Die Verbindung hält im Mittel auf 1 At. Cu 5,85 At. Jod und 3,91 At. Ammoniak (Rechn. 6 und 4). S. M. Jörgensen.

BB. *Jodsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Die gesättigte Lösung des jodsauren Kupferoxyds in heißem Ammoniak giebt beim Erkalten lasurblaue Säulen; aus der Mutterlauge fällt Weingeist noch mehr Doppelsalz als Krystallmehl. — Dasselbe entwickelt in der Hitze Ammoniak, Jod, Sauerstoff und Wasser. Mit Wasser giebt es eine blaue Flüssigkeit unter Abscheidung eines hellblauen Pulvers, welches auch nach langem Waschen noch ziemlich viel Jodsäure hält. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 569).

CC. *Kupferbromür-Ammoniak.* — Die Lösung des Kupferbromürs in Ammoniak liefert Krystalle. Berthemot.

DD. *Kupferbromid-Ammoniak.* — a. $3NH^3,CuBr^2$. — Aus der mit Ammoniak übersättigten conc. Lösung des Kupferbromids fällt Weingeist kleine dunkelgrüne Krystalle. Dieselben verhalten sich in der Hitze und gegen Wasser wie b. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 246). — b. $5NH^3,CuBr^2$. — Trocknes Kupferbromid schwillt im Ammoniakgase unter Wärmeentwicklung zu einem voluminösen blauen Pulver an. — Dieses entwickelt beim Erhitzen Ammoniak neben etwas Bromammonium und läßt ein Gemenge von Kupferbromid und Kupferoxyd. Es löst sich in wenig Wasser völlig mit sattblauer Farbe; die Lösung trübt sich beim Verdünnen und setzt Kupferoxydhydrat ab, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird. Rammelsberg.

	a.		Rammelsberg.
3 NH^3	51	18,58	19,98
Cu	63,5	23,13	23,55
2 Br	160	58,29	
$3NH^3,CuBr^2$	274,5	100,00	

	b.		Rammelsberg.
5 NH^3	85	27,55	27,79
$CuBr^2$	223,5	72,45	72,21
$5NH^3,CuBr^2$	308,5	100,00	100,00

EE. *Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Fällt aus der Lösung des broms. Kupferoxyds in wässrigem Ammoniak bei Weingeistzusatz in dunkelblauen Nadeln und als Krystallpulver nieder. Zersetzt sich beim Erhitzen mit feurigem Verzischen unter Auftreten von Stickgas, Brom, Ammoniak und Wasser. Wird an der Luft grün. Löst sich in wenig

Wasser völlig zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher mehr Wasser einen blaugrünen Körper fällt, der sich nach einigem Waschen als reines Kupferoxydhydrat verhält; im Wasser bleiben Ammoniak und broms. Ammoniak gelöst. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 92).

			RAMMELSBERG.
4 NH^3	68	17,55	16,66 bis 17,35
CuO	79,5	20,52	22,84 „ 22,07
Br^2O^5	240	61,96	
$4NH^3,CuO,Br^2O^5$	387,5	100,00	

FF. *Kupferchlorür-Ammoniak.* — Ist in der farblosen, an der Luft rasch blau werdenden Lösung enthalten, welche Kupferchlorür mit wässrigem Ammoniak bildet und welche mit dem Schwefelphosphor, P^2S, einen rothbraunen Niederschlag, BERZELIUS, mit Kali, falls das Ammoniak nicht zu sehr vorwaltet, Kupferoxydulhydrat ausscheidet. H. ROSE. — Man kocht Salmiaklösung mit fein vertheiltem Kupfer bis zum lebhaften Beginn der Ammoniakentwicklung. Aus der gesättigten Lösung scheiden sich beim rascheren Erkalten kleine weiße Krystalle, bei langsamem große schön ausgebildete Rhombendodekaeder, gemengt mit dem blauen Salz HH (III, 667), welches man durch Auslesen beseitigt. Durch rechtzeitiges Abgießen der Mutterlauge kann man der Ausscheidung des blauen Salzes vorbeugen und alsdann die weißen Krystalle durch wiederholtes Waschen mit Weingeist rein erhalten. Auch liefert die Lösung reine Krystalle, wenn sie siedend in $^1/_2$ Maß Wasser filtrirt, vom hierdurch ausgeschiedenen Kupferoxydulhydrat getrennt und erkältet wird. — Die Krystalle färben sich an der Luft oberflächlich violett, verlieren bei 100° etwas Ammoniak und werden durch Oxydation braun. Sie lassen beim Glühen weißes Kupferchlorür, während Ammoniak mit etwas Kupferchlorür, aber kein Salmiak entweicht. — Wasser färbt die Krystalle gelb und zersetzt sie, heißes Wasser läßt bei längerem Waschen einen braunen Rückstand. Auch Säuren zersetzen, nicht aber Weingeist. RITTHAUSEN (*J. pr. Chem.* 59, 369; *J. B.* 1853, 374). Hierher gehören nach RITTHAUSEN auch Krystalle, welche BECQUEREL auf galvanischem Wege erhielt, indem Er die beiden Schenkel eines U-förmigen Rohrs durch einen Asbestpfropfen trennte, in den einen derselben Salmiaklösung mit Salmiakstücken, in den anderen Kupfervitriollösung mit Kupferoxyd brachte und beide Schenkel durch einen Kupferdrathbogen verband. Bei abgehaltener Luft erschienen am Kupfer im Salmiak farblose, sich amethystroth färbende Oktaeder und bisweilen über diesen sechsseitige Säulen, welche beide Verbindungen an Wasser Salmiak abgeben. Aehnliche Krystalle erscheinen, wenn man Kupfer unter Salmiaklösung der Luft darbietet, neben HH.

			RITTHAUSEN.
2 NH^3	34	14,66	13,90
2 Cu	127	54,74	54,31
2 Cl	71	30,60	30,38
$2NH^3,Cu^2Cl^2$	232	100,00	98,59

GG. *Kupferchlorür-Salmiak.* $4NH^4Cl,3Cu^2Cl^2$. — 1. Die Lösung des Kupferchlorürs in conc. Salzsäure, mit wenig Ammoniak gemischt, setzt durchsichtige Krystalle ab, welche Würfel zu sein scheinen. GMELIN. — 2. Aus der Lösung von FF in Salzsäure erhält man weiße Krystalle, welche sich an der Luft bräunen, beim Erhitzen nur Salmiak, kein Ammoniak geben und Kupferchlorür hinterlassen. Wasser zersetzt und färbt sie gelb, Weingeist verändert sie nicht. Sie halten 48,44 Proc. Cu (Rechn. 47,13). RITTHAUSEN.

HH. *Kupferchlorürchlorid-Ammoniak.* — Entsteht aus der Lösung von FF an der Luft. Aus gesättigter Lösung scheidet sich das Salz in langen dünnen blauen wohlausgebildeten (wahrscheinlich rhombischen) Prismen, aus verdünnteren in sehr schönen, regelmäßig ausgebildeten großen Krystallen; so auch bei Einwirkung von Salmiaklösung auf Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der letzten Bildungsweise erzeugt sich auch etwas FF, sehr fest am Kupfer haftend. — Die Krystalle zersetzen sich an der Luft sehr schnell, überziehen sich, namentlich bei noch anhängender Mutterlauge, mit einer bläulichgrünen Schicht und verlieren allen Glanz; gut getrocknet sind sie beständiger, doch werden sie stets matt und zersetzen sich allmählich oberflächlich durch Verlust von Wasser und Ammoniak und Absorption von Sauerstoff. Das Pulver frischer Krystalle ist violett, wird aber an der Luft allmählich grünlich. — Bei 100° verliert das Salz Wasser, vielleicht neben Spuren Ammoniak und wird dunkelbraun. An der Luft geglüht giebt es Wasser, Salmiak, Ammoniak und als Rückstand Kupferchlorür. Wasser und Weingeist zersetzen, Salmiaklösung löst ziemlich reichlich, aber zersetzt auch theilweise. Kochendes Wasser zieht Salmiak und Ammoniak aus und läßt Kupferoxydul und ein gelbgrünes Pulver. Auch Säuren zersetzen. Aus der heißen Lösung in Salzsäure oder Salpetersäure krystallisirt Kupferchlorid-Salmiak (III, 668). Beim Kochen mit Salmiaklösung an der Luft bildet sich ein hellblaues Pulver, das mit heißem Wasser ausgelaugt, Kupferoxychlorid $3CuO,CuCl^2$ (mit wechselnden Wassermengen) liefert. RITTHAUSEN.

			RITTHAUSEN.
4 NH^3	68	16,25	16,65
3 Cu	190,5	45.52	45,62
4 Cl	142	33,93	34,21
H^2O	18	4,30	3,50
$4NH^3,Cu^2Cl^2,CuCl^2,H^2O$	418,5	100,00	99,98

II. *Kupferchlorid-Ammoniak.* — a. $2NH^3,CuCl^2$. — 1. Bleibt beim Erhitzen von b oder c auf 149°. KANE. — 2. Man sättigt in der Wärme Kupferchlorid mit Ammoniakgas. GRAHAM. — Grünes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen Stickgas, Ammoniak nnd Salmiak entwickelt und Kupferchlorür läßt. $6(2NH^3,CuCl^2) = 3Cu^2Cl^2 + 6NH^4Cl + 4NH^3 + 2N$. Zerfällt mit Wasser in die sich lösende Verbindung b, in Salmiak und in blaugrünes Kupferoxychlorid, $4CuO,CuCl^2,6H^2O$ (III, 645). $6(2NH^3,CuCl^2) + 4H^2O = 8NH^4Cl + 4NH^3,CuCl^2 + 4CuO,CuCl^2$. KANE.

b. $4NH^3,CuCl^2,H^2O$. — Leitet man durch heiß gesättigtes wässriges Kupferchlorid Ammoniakgas, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, wobei die Lösung wegen Absorption des Gases fast kochend bleibt, so liefert sie beim Erkalten dunkelblaue kleine Oktaeder und mit vier Flächen zugespitzte quadratische Säulen, welche beim Trocknen durch Verlust von Ammoniak leicht grün werden. — Nicht über 149° erhitzt, verlieren die Krystalle alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, so daß 76,3 Proc. der Verbindung a (Rechn. 76,42) bleiben, welche sich bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 273).

			Kane.
4 NH^3	68	30,84	28,83
Cu	63,5	28,80	28,73
2 Cl	71	32,20	32,19
H^2O	18	8,16	
$4NH^3,CuCl^2,H^2O$	220,5	100,00	

c. $6NH^3,CuCl^2$. — Kupferchlorid absorbirt das Ammoniakgas rasch und schwillt zu einem blauen Pulver auf. Faraday. Die Absorption erfolgt anfangs rasch, dann langsamer und beträgt zuletzt 73,7 Proc. Ammoniak (Rechn. 75,86). H. Rose (*Pogg.* 20, 155). — Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen unter Schmelzung wieder ihr Ammoniak. Faraday. Sie wird in der Hitze grün, entwickelt Ammoniak, schmilzt dann unter Sublimation von Salmiak und läßt Kupferchlorür. H. Rose. Sie verliert bei 149° 4 At. Ammoniak, so daß $2NH^3,CuCl^2$ bleibt. Kane. An der Luft wird sie unter Ammoniakverlust grün. H. Rose. Sie löst sich in Wasser völlig mit blauer Farbe. Faraday. H. Rose. — Aus der blauen Lösung des Kupferchlorids in überschüssigem wässrigem Ammoniak reducirt Kadmium das Kupfer völlig, fällt jedoch auch basisches Kupfersalz; Eisen reducirt einen Theil des Kupfers, Blei wenig, Antimon, Wismuth und Zinn gar nichts. Fischer. — Schwefelphosphor, P^2S, giebt mit der Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag. Berzelius.

KK. *Kupferchlorid-Ammoniak-Salmiak.* — Ist in der Mutterlauge von HH enthalten und bildet sich noch weiter beim Stehen derselben an der Luft, wobei dieselbe von oben an grün wird. Salmiaklösungen, welche mehrere Male zur Darstellung von HH dienten, enthalten viel dieses Salzes gelöst und setzen bald davon in Krystallen ab. Gewöhnlich erscheinen kleine Würfel an der Oberfläche der Lösungen, beim Erkalten stärkerer Lösungen erhält man größere Krystalle. — Regelmäßige Würfel, von denen die größeren dunkelgrün, äußerst glänzend, die kleineren lebhaft grün, ganz durchsichtig sind. Bei 100° unveränderlich, entwickeln sie beim Glühen Ammoniak und Salmiak und lassen Kupferchlorür. — Wasser verwandelt sie in ein blaues, später gelblichgrünes Pulver. Weingeist wirkt ähnlich, aber schwächer, so daß die Krystalle mit kaltem Weingeist gewaschen werden können. Säuren zersetzen. Ritthausen.

			Ritthausen.
4 NH^3	68	24,68	23,93
2 H	2	0,74	
Cu	63,5	23,02	23,85
4 Cl	142	51,56	50,73
$2NH^3,CuCl^2,2NH^4Cl$	275,5	100,00	

LL. *Kupferchlorid-Salmiak.* — a. $NH^4Cl,CuCl^2,2H^2O$. — Man sättigt 1 Th. Salzsäure mit Ammoniak und 2 Th. derselben Säure mit kohlens. Kupferoxyd. Aus den vermischten Lösungen erhält man schöne blaugrüne Krystalle, in 2 Th. Wasser löslich. Hautz (*Ann. Pharm.* 66, 280; *J. B.* 1847 u. 1848, 393).

			Hautz.
NH^4	18	8,04	8,08
Cu	63,5	28,32	27,79
3 Cl	106,5	47,54	47,39
2 H^2O	36	16,10	16,46
$NH^4Cl,CuCl^2,2H^2O$	224	100,00	99,72

Die trockne Verbindung $2CuO,CuCl^2$ absorbirt unter schwacher Wärmeentwicklung und Beibehaltung der braunen Farbe 10,8 bis 11,1 Proc. Ammoniak (2 At. = 12,26). Kane.

b. $2NH^4Cl,CuCl^2,2H^2O$. — 1. Man bringt eine conc. wässrige Lösung von 1 At. Kupferchlorid und 2 At. Salmiak durch Erkälten zum Krystallisiren. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 449). GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 32). — 2. Gleiche Maße der gesättigten Lösungen von Kupfervitriol und Salmiak lassen beim Abdampfen und Erkälten zuerst das schwefels. Doppelsalz anschießen, hierauf das Doppelchlorid. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194). — 3. Man übersättigt Kupferchlorid mit Ammoniak, dampft das Filtrat ab und kühlt langsam zum Krystallisiren ab. CAP u. O. HENRY (*J. Pharm.* 23, 617; *J. pr. Chem.* 13, 184). Die Lösung färbt sich beim Abdampfen unter Absatz bläulicher Flocken blaugrün. KANE. Indem durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak verjagt wird, scheint sich in der Lösung der Kupferchlorid-Salmiak neben Kupferoxyd-Ammoniak zu bilden, welches letztere beim Erhitzen zerfällt. $2CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O = 2NH^4Cl,CuCl^2 + 2NH^3,CuO$. — Kupferoxyd, -Oxydhydrat oder kohlens. Kupferoxyd lösen sich leicht mit blauer Farbe in wässrigem Salmiak, BRETT, und entwickeln beim Kochen Ammoniak, L. THOMPSON; hierbei möchte sich dieselbe Verbindung bilden. — Tetragonale Oktaeder, MITSCHERLICH; isomorph mit dem Kaliumsalz. RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, 507; *J. B.* 1855, 415). KOPP (*Krystallographie*, Braunschweig 1853, 160) beobachtete: P, 0P, ∞P∞, 2P∞, ebenso RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chem.*, Berlin 1855, 209). Nach Letzterem treten 0P und 2P∞ selten auf und sind die Krystalle häufig in der Richtung einer Polkante von P ungewöhnlich verlängert. — P = *118°32′ (Polkante), 92°42′ (Mittelkante); P : ∞P∞ = 120°44′; P : 2P∞ = 144°9′. Brechungsverhältnisse s. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 391; *J. B.* 1851, 163). Thermisches Verhalten s. LANG (*Wien. Akad. Ber.* 54, 2, 163; *J. B.* 1866, 61). Blaue, bisweilen grünblaue Oktaeder von hellblauem Pulver und widrigem Kupfergeschmack. CAP u. HENRY. Zeisiggrüne luftbeständige Krystalle. A. VOGEL. Rein lichtblaue rhombische, durch Abstumpfung der spitzen Ecken hexagonal erscheinende Tafeln. HEUMANN (*Repert.* 37, 304). — Spec. Gew. 1,789, später 1,963, SCHIFF; 1,977. KOPP. — Die Krystalle verlieren bei längerem Erhitzen auf 110 bis 120° alles Wasser, ohne weitere Zersetzung des Salzes, TEMME (*Zeitschr. ges. Naturwiss.* 10, 38; *J. B.* 1858, 198); nach GRAHAM geht beim Austrocknen auch Salmiak fort. Sie werden beim Erwärmen unter Verlust von Wasser grünlich, beim Befeuchten wieder blau, schmelzen bei stärkerem Erhitzen und zersetzen sich unter Entweichen von sauren Dämpfen, Salmiak und etwas Kupferchlorür. Das Salz löst sich leicht und vollständig in Wasser. HEUMANN. Der Gefrierpunct der Lösung zeigt sich bei Lösungen, die auf 100 g. Wasser 6,3 bis 28,7 g. Krystalle halten, nur dann proportional der gelösten Menge Salz erniedrigt, wenn man annimmt, daß die gewässerte Verbindung $2H^4NCl,CuCl^2,4H^2O$ in der Lösung enthalten sei, und zwar beträgt die Erniedrigung 0,373° für je 1 g. dieser Verbindung. RÜDORFF (*Pogg.* 116, 64; *J. B.* 1862, 20). In Weingeist, besonders heißem, löst es sich völlig ohne Zersetzung. CAP u. HENRY. HEUMANN. — Das wässrige Gemisch von Kupferchlorid und Salmiak ist grün und wird bei jedesmaligem Erhitzen gelb.

			CAP u. HENRY (3).	HEUMANN. (1)	RAMMELSBERG. (1)	TEMME.
2 NH^4	36	12,97	15,18	11,16		12,63
Cu	63,5	22,89	25,03	19,65	23,27	22,95
4 Cl	142	51,17	53,19	46,37	51,10	50,83
2 H^2O	36	12,97				13,31
$2NH^4Cl,CuCl^2,2H^2O$	277,5	100,00				99,73

Auch GRAHAM und MITSCHERLICH geben obige Formel. Nach CAP u. HENRY hält das Salz 1 At. H^2O, nach HEUMANN $4H^2O$.

MM. *Ueberchlorsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Durch Auflösen von kohlens. Kupferoxyd in wässriger Ueberchlorsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Ueberschichten mit Weingeist. — Kleine dunkelblaue, nicht zerfließliche Krystalle, welche an der Luft zu grünem Pulver zerfallen. — Die conc. wässrige Lösung wird durch Kochen vollständig zersetzt in freies Ammoniak, überchlors. Ammoniak und schwarzes Kupferoxydhydrat. Roscoe (*Ann. Pharm.* 121, 346; *J. B.* 1861, 147).

			Roscoe (Mittel).
2 $(NH^4)^2O$	104	28,38	28,14
Cu	63,5	17,30	17,09
2 ClO^4	199	54,32	54,47
$4NH^3,CuO,Cl^2O^7,2H^2O$	366,5	100,00	99,70

NN. *Unterschwefligsaures Kupferoxyduloxyd mit Salmiak.* — Die Lösung des unterschwefligs. Kupferoxyduls in erwärmter Salmiaklösung setzt nach dem Erkalten spießige farblose Nadeln ab, welche an der Luft bald, in zugeschmolzenen Glasröhren allmählich einen bläulichen Stich zeigen. Das Salz ist rasch aus der Mutterlauge zu entfernen, da es durch mehrstündige Berührung mit dieser unrein wird. — Wird bei 100° schwarz ohne Aenderung der Krystallform. Beim Erhitzen entweichen Salmiak und viel schweflige Säure, aber kein Wasser, es bleibt Schwefelkupfer. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Säure und Abscheidung von Schwefel. v. Hauer (*Wien. Akad. Ber.* 13, 447; *J. B.* 1854, 365).

			v. Hauer.
2 NH^3	34	5,51	
2 Cl	71	11,50	11,68
3 Cu	190,5	30,85	30,20
6 S	192	31,09	30,96
7 O	112	18,14	
H^2O	18	2,91	
$2NH^4Cl,Cu^2O,CuO,3S^2O^2$	617,5	100,00	

OO. *Salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Bildet sich beim Einwirken von Luft auf eine Lösung von Kupferoxydul oder kohlens. Kupferoxyd in Ammoniak, oder auf Kupferoxyd, welches mit Ammoniak übergossen ist und welches sich erst bei Luftzutritt auflöst. Schönbein (*J. pr. Chem.* 82, 231; 84, 208; *J. B.* 1861, 167). Vergl. Kupferoxyd-Ammoniak (III, 651) und I, 2, 471. — a. $2NH^3,CuO,N^2O^3,2H^2O$. — Man verdunstet die blaue Lösung, welche aus Kupfer und Ammoniakwasser bei Luftzutritt entsteht, bei 100° und kocht den Rückstand mit gesättigtem weingeistigem Ammoniak, wo sich beim Erkalten des Filtrats violblaue Nadeln bilden. Das Salz wird bei 100° grün; mehrere Tage auf 100° erhitzt, läßt es neutrales salpetrigs. Kupferoxyd. In höherer Temperatur verpufft es, auch explodirt es in Papier gewickelt durch den Schlag eines Hammers. — Löst sich in wenig Wasser unter starker Wärmeabsorption, viel Wasser fällt aus dieser Lösung schön blaues Kupferoxydhydrat. Das Salz hält 35,2 Proc. Kupferoxyd (Rechn. 35,21). Peligot (*Compt. rend.* 53, 209; *J. B.* 1861, 166). — b. $2NH^3,3CuO,N^2O^3,H^2O$. — Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung von a in wenig Wasser. Grün, krystallisch. Verhält sich gegen viel Wasser wie a. Peligot.

PP. *Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Man übersättigt salpeters. Kupferoxyd mit Ammoniak, Newmann; nach Kane, indem man durch

die heiß gesättigte wässrige Lösung Ammoniakgas leitet, bis zum Wiederauflösen des Niederschlags, nach BERZELIUS, indem man neben concentrirtem salpeters. Kupferoxyd eine Schale mit wässrigem Ammoniak aufstellt. Läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisiren. BERZELIUS. — Blaue Krystalle, NEWMANN; durch einander gewachsene Nadeln. KANE. — Rhombisch, von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, seltener auch noch $\infty P\breve{2}$ und $\infty \breve{P}4/3$. Oben bilden $P\breve{\infty}$ und $1/4 P\bar{\infty}$ eine vierflächige Zuspitzung. Letztere Fläche ist nicht immer entwickelt. — $\infty P : \infty P = {}^*122^\circ 35'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty \breve{P}4/3 = 143^\circ 52'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{2} = 132^\circ 24'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) $= {}^*115^\circ 10'$; $\infty P\bar{\infty} : 1/4 P\bar{\infty} = 106^\circ 10'$; $P\breve{\infty} : 1/4 P\bar{\infty} = 144^\circ 10'$; $\infty P : P\breve{\infty} = 106^\circ 55'$; $\infty P\bar{\infty} : P\breve{\infty} = 90^\circ$. Häufig Zwillinge nach $\infty P\bar{\infty}$. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 15' ab. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 23). — Entwickelt beim Erhitzen Spuren Ammoniak, kein Wasser; die Masse zeigt Puncte von schwarzem Kupferoxyd, kommt in Fluß und verzischt bei stärkerem Erhitzen heftig. KANE. — Es löst sich leicht in Wasser; wenig Säure fällt daraus basisch-salpeters. Kupferoxyd (III, 650).

			KANE.	MARIGNAC.
4 NH^3	68	26,61	25,23	26,21
CuO	79,5	31,12	31,03	30,43
N^2O^5	108	42,27		
$4NH^3,CuO,N^2O^5$	255,5	100,00		

Kupfer und Kalium.

Durch Glühen von Weinstein mit Kupfer erhält man nach SERULLAS kein Kupferkalium. Nach KARSTEN nimmt das Kupfer hierbei höchstens 0,13 Proc. Kalium auf und wird dadurch in der Hitze etwas weniger ductil.

A. *Kupferoxydul-Kali.* — a. Kalihydrat, in einem Kupfertiegel bei abgehaltener Luft geschmolzen, bildet eine rothe Masse, aus welcher Wasser das meiste Oxydul als ziegelrothes Pulver abscheidet; doch geht ein wenig in die Kalilösung über. — b. Beim Kochen von trocknem oder gewässertem Kupferoxydul mit überschüssiger Kalilauge löst sich ein wenig. Die farblose Flüssigkeit bräunt sich mit Schwefelwasserstoff und setzt Schwefelkupfer ab. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217).

B. *Kupferoxyd-Kali.* — a. Kalihydrat schmilzt mit Kupferoxyd zu einer grünen durchsichtigen Flüssigkeit zusammen. Wasser entzieht dieser Masse das Kali und läßt das Kupferoxyd ungelöst. BERZELIUS. 1 Th. Kupferoxyd löst sich bei anfangendem Rothglühen völlig in 4 bis 6 Th. Kalihydrat. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff, weil sich Kaliumhyperoxyd erzeugt hatte, es bleiben Flocken und Krystalle von kalifreiem Kupferoxyd ungelöst. Die Krystalle sind schon vor der Einwirkung des Wassers zu erkennen; sie haben sich beim Erstarren aus ihrer Lösung im Kaliumhyperoxyd (oder vielmehr aus ihrer Lösung im Kalihydrat, BERZELIUS) ausgeschieden; die Flocken sind derjenige Theil des Kupferoxyds, welcher auch beim Erstarren mit dem Kalihydrat verbunden blieb. Bei Anwendung von kalkhaltendem Kalihydrat erhält man kaum Spuren von Krystallen. Bei längerem Glühen von Kupferoxyd mit Kalihydrat werden kleinere rothe Krystalle von Kupferoxydul gebildet. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122; *Schw.* 66, 401). — Man erhält Kupferoxyd-Kali beim Schmelzen von Kalihydrat im Kupfertiegel, oder von Kalihydrat mit Kupferoxydul im Silbertiegel, wenn Luft hinzutritt. Die Verbindung ist dunkelblau, auf der Oberfläche etwas grün. Je länger man schmelzt, desto mehr Oxyd löst sich; doch kommen auf 1 Th. gelöstes Oxyd 173 bis 200 Th. Kalihydrat. Beim Behandeln der Masse mit Wasser löst sich etwas Oxyd mit bläulicher Färbung. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217). — Wird Kupferoxyd mit einem großen Ueberschuß von Kalihydrat geschmolzen, so löst sich die Schmelze völlig in wenig kaltem Wasser. LÖW (*Anal. Zeitschr.* 9, 463).

b. Conc. überschüssige Kalilauge, welche man mit Kupferoxydhydrat oder einem Kupferoxydsalze zusammenbringt, nimmt etwas Kupferoxyd auf, welches sich bei längerem Erhitzen der blauen Lösung als schwarzes Oxyd, bei Wasserzusatz als blaues Hydrat abscheidet. ROUELLE. PROUST (*A. Gehl.* 6, 551). Man erhält die blaue Lösung sowohl durch Behandeln der geschmolzenen Verbindung a mit Wasser, als beim Eintropfen einer verdünnten Kupferlösung in stark überschüssige kalte Kalilauge, welche den anfangs gebildeten Niederschlag wieder löst. Sind die Flüssigkeiten heiß, so scheidet sich braunes Oxyd ab. Hierbei kommen auf 1 Th. gelöstes Kupferoxyd 385 Th. Kalihydrat. Die einmal erhaltene Lösung wird weder durch Kochen, noch durch Wasser getrübt (gegen PROUST), im Gegentheil wird sie durch Kochen klarer, auch geglühtes Oxyd löst sich bei längerem Kochen in Kalilauge, um so leichter, je concentrirter sie ist. CHODNEW. — BERZELIUS vermuthet Gegenwart organischer Materien in der angewandten Kalilauge.

Nach einer früheren Angabe von BERZELIUS (*Schw.* 30, 16) treibt überschüssiges Kupferoxyd aus kohlens. Kali beim Glühen 1/4 der Kohlensäure aus, so daß $K^2O,CuO + 3K^2.O^2.CO$ entsteht; Wasser nimmt hierauf 1 At. Kali und 3 At. kohlens. Kali auf und läßt Kupferoxyd. — Nach FELLENBERG (*Pogg.* 44, 447) entwickelt kohlensaures Kali beim Glühen mit Kupferoxyd keine Kohlensäure. — BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 19, 247) fand dasselbe, und Er erklärt die früher von Ihm beobachtete Entwicklung von Kohlensäure aus dem Umstande, daß Er damals eine Porzellanretorte anwandte, deren Kieselerde aus dem kohlens. Kali Kohlensäure austrieb. — Dagegen versichert CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217), daß allerdings Kohlensäure entwickelt wird, wenn man nur stark genug glüht; auch nach DUMAS u. PIRIA (*J. pr. Chem.* 27, 332) wird aus 4 At. kohlens. Kali, ganz der früheren Angabe von BERZELIUS entsprechend, 1 At. Kohlensäure ausgetrieben.

C. *Kupfersaures Kali?* — Leitet man Chlor durch Kalilauge, in welcher Kupferoxydhydrat vertheilt ist, bis eine Gasentwicklung beginnt, so wird die Lösung schön roth, zersetzt sich aber bald unter Sauerstoffentwicklung und Absatz schwarzen Kupferoxyds. Die rothe Lösung hält daher eine höhere Oxydationsstufe des Kupfers. KRÜGER (*Pogg.* 62, 445). — Beim Behandeln von Kupferoxydhydrat mit unterchlorigs. Kali bildet sich eine braune Lösung, die beim Verdünnen Kupferoxyd absetzt und Sauerstoff entwickelt. FREMY. — CRUM konnte so keine dem Kalksalz analoge Verbindung erhalten. Schmilzt man eine Legirung von Kupfer und wenig Zink mit Salpeter, so erhält man nach Beendigung der lebhaften Reaction eine Masse, die mit Wasser eine anfangs rosenrothe, dann blaue und violette Lösung giebt. Letztere zersetzt sich rasch unter Absatz von Kupferoxyd und Sauerstoffentwicklung. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 457).

D. *Kohlensaures Kupferoxyd-Kali.* — Wässriges kohlens. Kali löst kohlens. Kupferoxyd mit blaßblauer Farbe. HAUSMANN (*Scher. J.* 4, 579). Aus der Lösung in halbgesättigt-kohlens. Kali krystallisiren nach DÖBEREINER (*Schw.* 9, 9) Oktaeder. Eisen reducirt aus dieser Lösung nur dann Kupfer, wenn Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder schwefels. Kali zugefügt wird. WETZLAR (*Schw.* 50, 103). — Bei vorsichtigem Vermischen einer gesättigten Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali mit schwefels. Kupferoxyd entsteht eine tiefblaue Lösung, die nach einigen Stunden eine seidenglänzende krystallische Masse absetzt. Bei Anwendung von käuflichem natronhaltigem kohlens. Kali erhält man nach einiger Zeit prächtige Krystalle des Natrondoppelsalzes, die keine Spur Kali halten. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 102; *J. B.* 1851, 311). — Beim Erhitzen von dreibasisch-salpeters. Kupferoxyd mit halbgesättigt-kohlens. Kali und wenig Wasser in verschlossenen Röhren erhielt DEBRAY (*Compt. rend.* 49, 218; *J. B.* 1859, 215) ein blaues krystallisches, sich mit Wasser äußerst leicht zersetzendes Product.

			H. DEVILLE. Mittel.
K^2O	94	10,55	10,8
5 CuO	397,5	44,59	44,4
5 CO^2	220	24,67	25,3
10 H^2O	180	20,19	19,5
$K^2.O^2.CO,5(Cu.O^2.CO),10H^2O$	891,5	100,00	100,0

E. *Pyrophosphorsaures Kupferoxyd-Kali.* — Aeußerst leicht löslich. Nur Spuren von Krystallen werden erhalten. Zink fällt die Lösung nicht, blankes Eisen scheidet erst nach einigen Tagen krystallisches Kupfer ab. Die zum Fällen und Wiederlösen eines Kupfersalzes nöthige Menge pyrophosphors. Kali scheint anzudeuten, daß das Salz $CuK^2.O^4.P^2O^3$ ist. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 315; *J. B.* 1847 u. 1848, 354).

F. *Schwefelkupferkalium.* — a. 5 Th. geglühter Kupfervitriol, mit 5 schwefels. Kali im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern 5,6 Th. Schwefelmetall. Dieses ist aufgebläht, schwarz, schwach metallglänzend, schmeckt ätzend und schweflig, wittert an der Luft aus und theilt dem Wasser das Schwefelkalium mit, während das Schwefelkupfer als schwarzes Pulver bleibt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 294). — b. 1 Th. Schwefelleber mit 6 Th. Kupferfeile geglüht, liefert eine schwarze, halbgeschmolzene Masse, aus welcher Wasser nur schwefels. Kali zieht. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). — c. Ein Kupferkessel, in welchem man Kalilauge mit Schwefel kocht, wird schnell zerfressen (*Taschenb.* 1781, 28). — d. Füllt man zwei, unten mit Thon verstopfte Glasröhren, welche beide in eine und dieselbe Flüssigkeit tauchen, die eine (a) mit wässrigem Schwefelwasserstoffkalium, die andere (b) mit salpeters. Kupferoxyd und läßt in die Röhren die Enden eines Kupferdrathbogens tauchen, so setzt sich am Kupfer in a Schwefelkupferkalium in feinen seidenglänzenden Nadeln ab, die sich allmählich in graues metallglänzendes Kupfersulfür verwandeln. BECQUEREL. — *Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid.* — Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Th. pulverförmigem Kupfer, 6 kohlens. Kali und 6 Schwefel bei Rothglühhitze zusammen und hält die Masse einige Minuten in ruhigem Fluß. Die gelbrothe Schmelze läßt beim Ausziehen mit Wasser zahlreiche schön stahlblaue, lebhaft glänzende, scharf quadratische und luftbeständige Krystallblättchen. Es geht etwas Kupfer in Lösung, welches sich jedoch bald als dichtes schwarzblaues Pulver abscheidet. — Die Verbindung giebt beim Erhitzen Schwefel aus und läßt ein graues Gemenge von Schwefelkalium und Kupfersulfür. Im Wasserstoffstrome erhitzt, verliert sie unter Schmelzen und Auftreten von Schwefelwasserstoff nahezu $^1/_6$ ihres Schwefels. Der erstarrte Rückstand ist grau, krystallisch, zerreiblich und entwickelt schon mit stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff unter Hinterlassung von Kupfersulfür. Daher wahrscheinlich: $K^2S,3Cu^2S,2CuS + H^2 = K^2S + 4Cu^2S + H^2S$. — Wird von stark verdünnter Salzsäure nicht, von conc. beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Mit verdünntem salpeters. Silberoxyd übergossen färben sich die Krystalle sofort silberweiß, behalten aber Form und Glanz bei. Zur vollständigen Zersetzung sind 18 At. salpeters. Silberoxyd nöthig: $K^2Cu^8S^6 + 18Ag.O.NO^2 = 2K.O.NO^2 + 8Cu.O^2.(NO^2)^2 + 6Ag^2S + 6Ag$. Der kupferfreie Rückstand verliert beim Glühen 8,8 Proc. Schwefel (Rechn. für $6Ag^2S + 6Ag = 8{,}98$). SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 311; *J. B.* 1869, 199).

			SCHNEIDER. Mittel.
2 K	78	10,05	10,16
8 Cu	508	65,27	65,76
6 S	192	24,68	24,90
$K^2S,3Cu^2S,2CuS$	778	100,00	100,82

Das Kupfersulfid ist in wässrigem kohlens. Kali löslich. BERZELIUS.

G. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Kali.* — a. $K^2O,S^2O^2,Cu^2O,S^2O^2,2H^2O$. — Wässriges unterschwefligs. Kali giebt mit schwefels. oder essigs. Kupferoxyd ein grünes Gemisch, aus welchem sich das Doppelsalz nach einiger Zeit als gelbes Krystallmehl absetzt. RAMMELSBERG. Hierbei entsteht zugleich tetrathionsaures Kali: $4K^2.O^2.S^2O + 2Cu.O^2.SO^2 = 2K^2.O^2.SO^2 + K^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O + K^2.O^2.S^4O^4$. Vergl. I, 2, 177. — Das Salz bräunt sich

bald beim Trocknen an der Luft. Es schwärzt sich beim Erhitzen, worauf Wasser schwefels. Kali, frei von Schwefelkalium, auszieht. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in schwarzes Schwefelkupfer, schweflige Säure und Schwefelsäure ($K^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O = 2CuS + K^2.O^2.SO^2 + SO^2$), mit erhitztem Kali in gelbes Oxydulhydrat und unterschwefligs. Kali. Es löst sich schwer in Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 321).

b. $3(K^2O,S^2O^2),Cu^2O,S^2O^2,3H^2O$. — Fällt aus der gesättigten Lösung des Salzes a in wässrigem unterschwefligs. Kali bei Weingeistzusatz als Oel nieder, welches bald zu einer weißen Masse erstarrt. Löst sich leichter in Wasser als a; die Lösung bleibt beim Kochen unzersetzt; Salzsäure entwickelt schweflige Säure, fällt Schwefel- und Schwefelkupfer; Chlorbarium fällt weiße Flocken des Barytdoppelsalzes, in Salzsäure löslich. Ueberschüssiges Ammoniak bildet eine farblose, sich an der Luft bläuende Flüssigkeit. RAMMELSBERG.

	a.		RAMMELSBERG.
K^2O	94	20,21	17,86
Cu^2O	143	30,75	31,40
2 S^2O^2	192	41,29	42,07
2 H^2O	36	7,75	8,67
$K^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,2H^2O$	465	100,00	100,00

	b.		RAMMELSBERG.
3 K^2O	282	32,68	31,24
Cu^2O	143	16,57	15,41
4 S^2O^2	384	44,49	46,10
3 H^2O	54	6,26	7,25
$3K^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,3H^2O$	863	100,00	100,00

H. *Schwefligsaures Kupferoxydul-Kali.* — Scheidet sich als gelber Niederschlag, nach CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, 414) aus dem nicht zu verdünnten Gemisch von salpeters. Kupferoxyd und schwefligs. Kali, nach GRAHAM (*Otto's Lehrb. d. Chem.*, 3. Aufl., Braunschweig 1860, 3, 244) und BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 801) als $2K^2.O^2.SO,Cu.O^2.SO$ aus dem Gemisch von Kupfervitriol und halbgesättigt-schwefligs. Kali; dieses letztere Salz ist nach SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter*, Lund 1870, 5) ein Gemisch von H, a und schwefligs. Kupferoxydoxydul. Auch weiße glänzende Blätter, welche sich bei Darstellung von schwefligs. Kupferoxyduloxyd-Kali I, a (III, 675) vor diesem Salz bilden, ROGOJSKI, Krystallkrusten, welche VOHL (*J. pr. Chem.* 95, 219) durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch von Kupferoxydsalzen mit überschüssigem reinem oder kohlens. Kali bis zur Entfärbung erhielt, sind schwefligs. Kupferoxydul-Kali, und zwar ist letzteres Salz nach VOHL $K^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO$. Unter ähnlichen Umständen erhielt SVENSSON Salz b.

a. $3K^2O,Cu^2O,6SO^2,7H^2O$. — Man behandelt überschüssiges frisch gefälltes kohlens. Kupferoxyd mit einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von halbgesättigt-schwefligs. Kali. Das Kupfersalz löst sich zum Theil und verwandelt sich zum Theil ohne sich zu lösen allmählich in Krystalle. Während diese sich absetzen, ist die Lösung durch Eis zu erkälten, da sich sonst gleichzeitig schwefligs. Kupferoxyduloxyd bildet. — Sternförmig gruppirte gelbe Nadeln, die sich mit Wasser zersetzen, daher durch Pressen von der Mutterlauge zu befreien. SVENSSON. — b. $4K^2O,Cu^2O,8SO^2,3H^2O$. — 1. Wie a, aber mit überschüssigem schwefligs. Kali. — 2. Man versetzt eine wässrige Lösung von kohlens. Kali mit kohlens. Kupferoxyd und sättigt mit schwefliger Säure unter Abkühlung mit Eis. — Große, stark glänzende Krystalle, durch Wasser zersetzbar. SVENSSON.

	a.		SVENSSON. Mittel.
3 K^2O	282	30,22	29,58
Cu^2O	143	15,26	14,42
6 SO^2	384	41,05	42,22
7 H^2O	126	13,47	
$4KH.O^2.SO,K^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,5H^2O$	935	100,00	

	b.		SVENSSON. Mittel.
4 K^2O	376	34,71	34,04
Cu^2O	143	13,15	12,87
8 SO^2	512	47,16	48,49
3 H^2O	54	4,98	5,39
$6KH.O^2.SO,K^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO$	1085	100,00	100,79

c. $8(K^2O,SO^2),Cu^2O,SO^2,16H^2O$? — Man digerirt den gelbbraunen Niederschlag, welcher sich aus einer Kupferoxydsalzlösung und schwefligs. Kali bildet, noch feucht mit einer conc. Lösung von schwefligs. Kali. Bei hinreichend schwefligs. Kali kann die farblose Lösung unzersetzt (?) gekocht werden, Weingeist scheidet daraus ein Oel, welches im Vacuum neben Schwefelsäure undeutliche Krystalle absetzt. Diese sind frisch farblos und in Wasser unter Abscheidung einiger grünen Flocken löslich. An der Luft überziehen sie sich mit grünem schwefels. Kupferoxyd. Mehrere Monate verschlossen aufbewahrt, färben sie sich schwarz. Sie hielten 8,18 Proc. Cu^2O, 42,22 Proc. K^2O (Rechn. 8,13 und 42,75). Rammelsberg (*Pogg.* 57, 391). — Svensson erhielt durch Behandeln von schwefligs. Kupferoxyduloxyd mit gesättigt-schwefligs. Kali eine rothe oder rothgelbe Lösung, die sich ohne Zersetzung kochen ließ. In der Hitze concentrirt, lieferte sie aber nur Krystalle von unterschwefligs. Kali, während eine grüne, kupferreiche Masse sich absetzte.

I. *Schwefligsaures Kupferoxyduloxyd-Kali.* — a. $K^2O,SO^2,3(Cu^2O,SO^2),3(CuO,SO^2)$. — Man kocht wässrigen Kupfervitriol einige Zeit mit schwefligsaurem Kali. — Dem schwefligs. Kupferoxyduloxyd im krystallischen Aussehen und in Farbe ähnlich. Giebt beim Erhitzen kein Wasser. Rogojski (*Compt. chim.* 1851, 156; *J. B.* 1851, 367). — b. $K^2O,SO^2,2(Cu^2O,SO^2),CuO,SO^2,5H^2O$. — Man vermischt ganz concentrirte, mit schwefliger Säure gesättigte Lösungen von schwefligs. Kali und salpeters. Kupferoxyd. Das günstigste Verhältniß ist 1 At. Kupfer auf 2 bis $2^1/_2$ At. Kali. Aus verdünnteren Lösungen scheidet sich ein Gemisch. Grüne, doppelbrechende, prismatische Tafeln; doch sind die Ecken nicht abgestumpft, wie bei dem entsprechenden Ammoniumsalz (III, 660). Péan de Saint-Gilles.

			Rogojski. Mittel.
2 K	78	11,41	10,6
9 Cu	571,5	41,79	42,1
8 S	256	18,72	18,7
24 O	384	28,08	
	1367,5	100,00	

$K^2.O^2.SO,3Cu^2.O^2.SO,3Cu.O^2.SO$

			Péan de St.-Gilles. Mittel.
K^2O	94	11,67	11,70
5 Cu	317,5	39,41	39,05
4 SO^2	256	31,79	31,73
3 O	48	5,96	
5 H^2O	90	11,17	
	805,5	100,00	

$K^2.O^2.SO,2Cu^2.O^2.SO,Cu.O^2.SO,5H^2O$

K. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.* — a. $K^2O,SO^3,CuO,SO^3,6H^2O$. — Als Eruptionsproduct des Vesuvs gefunden und als *Cyanochroit* beschrieben. — Man löst reines oder kohlens. Kupferoxyd in wässrigem halbgesättigt-schwefels. Kali oder mischt schwefels. Kali lauwarm mit schwefels. Kupferoxyd und läßt krystallisiren. — Blaßblaue Krystalle, mit der schwefels. Ammoniak-Magnesia isomorph. Mitscherlich. Monoklinisch, von kurzprismatischem Habitus. Brooke (*Ann. Phil.* 23, 118) beobachtete in der Zone der Hauptaxe ∞P, $\infty P\breve{\infty}$; außerdem das Klinodoma $P\breve{\infty}$, die Basis und das Hemiorthodoma $2P\infty$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = *107°35′; $\infty P : 0P$ = *104°30′; $0P : 2P\infty$ = *116°20′; $2P\infty : \infty P$ = 125°13′; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) = 129°44′; $P\breve{\infty} : 0P$ = 154°52′. Beobachtung und Rechnung weichen bis 32′ von einander ab. Spec. Gew. 2,137, Kopp; bei 3°,9 2,164, Joule u. Playfair; 2,137. Schiff. — Verliert bei 100° an der Luft 11,27 Proc. Wasser (3 At. = 12,23). Graham. In höherer Temperatur erhält man das trockne Salz als grüne (fast farblose, Pierre) zerreibliche Masse, in der Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmelzend, F. C. Vogel, und beim Erkalten zu einer blauen Masse erstarrend, die bald unter Knistern und Bildung von Rissen zu Schuppen oder Pulver zerfällt. Graham (*Phil. Mag. J.* 4, 418). Böttger (*Pogg.* 50, 43). Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 251). Das trockne Salz nimmt an feuchter Luft wieder die blaue Farbe an. — Leicht in

Wasser löslich. F. C. VOGEL. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich b ab. BRUNNER.

			F. C. VOGEL.	GRAHAM.	PIERRE.	PERSOZ.
K^2O	94	21,29	21,42			19,59
CuO	79,5	18,01	18,00		16,97	16,80
2 SO^3	160	36,24	36,08		34,82	35,74
6 H^2O	108	24,46	24,50	24,39	27,16	26,54
$K^2.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,6H^2O$	441,5	100,00	100,00			98,67

PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, 251) nimmt 7 At. H^2O im Salze an. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 275).

b. $K^2O,4CuO,4SO^3,4H^2O$. — Scheidet sich beim Erhitzen der Lösung von a auf 60 bis 100° als hellgrünes undeutlich krystallisches Pulver ab, welches sich nicht wieder löst. Die davon abgegossene Lösung liefert dann zuerst a, zuletzt halbgesättigt-schwefels. Kali. Das abgeschiedene Salz b ist mit wenig kaltem Wasser zu waschen und zwischen Papier zu trocknen. BRUNNER (*Pogg.* 15, 476; 32, 221). GRAHAM. — Läßt nach BRUNNER bei wiederholtem Auskochen mit Wasser ein Gemenge von verschiedenen basisch-schwefels. Kupferoxydsalzen, nach PERSOZ $3CuO,SO^3,2H^2O$; nach REINDEL $7CuO,2SO^3,7H^2O$. Vergl. III, 628, ϑ u. ι.

			BRUNNER. Früher.	Später.
K^2O	94	11,69	12,13	11,83
4 CuO	318	39,56	39,23	38,87
4 SO^3	320	39,80	39,70	40,27
4 H^2O	72	8,95		
$K^2O,4CuO,4SO^3,4H^2O$	804	100,00		

GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, 57) nimmt 1 At. Wasser weniger an.

L. *Selensaures Kupferoxyd-Kali.* $K^2O,SeO^3,CuO,SeO^3,6H^2O$. — Verhält sich dem schwefels. Kupferoxyd-Kali ähnlich. MITSCHERLICH. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung, welche die berechneten Mengen der Bestandtheile hält, in kleinen körnigen, sehr schlecht ausgebildeten monoklinischen Combinationen. Bessere Krystalle erhält man bei Gegenwart von anderen Salzen. Die gemessenen waren aus einer Lösung von 1 At. selens. Kupferoxyd und $^1/_2$ At. salpeters. Kali angeschossen. Es wurden beobachtet: ∞P, 0P, P$\grave{\infty}$, 2P∞, ∞P∞, ∞P$\grave{2}$. Die Flächen in der Zone der Hauptaxe meistens kurz; die Krystalle tafelartig nach 0P oder zwei Parallelflächen von ∞P. Die Flächen ∞P∞ und ∞P$\grave{2}$ sind selten; 2P∞ nicht sehr stark entwickelt. Die Flächen an den kleinen Krystallen geben einzelne, aber etwas verwischte Bilder; bei den großen Krystallen sind sie krumm und gestreift. Ziemlich hart, ohne deutliche Spaltbarkeit. — ∞P : ∞P (Enden der Klinodiagonale) = *109°50′; ∞P : ∞P$\grave{2}$ = 19°28′; ∞P : 0P = *100°44′; P$\grave{\infty}$: 0P = 153°2′; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (oben) = 126°4′; ∞P : P$\grave{\infty}$ = *115°40′; 0P : 2P∞ = 116°22′. Spec. Gew. 2,527. Luftbeständig, schwieriger in Wasser löslich als die analogen Doppelsalze. Beim Erwärmen scheidet die Lösung ein grünes, krystallisches, sehr schwer lösliches kalihaltiges Salz aus. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 50).

M. *Kaliumkupferjodür.* — Bringt man in die beim Schwefelkupferkalium (III, 673, d) beschriebenen Röhren Jodkalium und Kupfervitriol, so scheiden sich zuerst weiße Nadeln von Jodkupferkalium, dann, nach deren Zersetzung, Oktaeder von Jodkupfer aus. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 41, 33).

N. *Kaliumkupferchlorür.* $4KCl,Cu^2Cl^2$. — Man kocht Kupferchlorür mit wenig Wasser, versetzt mit Chlorkalium bis zur Lösung und kühlt im verschlossenen Gefäße zum Krystallisiren ab. — Wasserfreie, regelmäßige Oktaeder von obiger Formel. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 73, 384). BEC-

QUEREL erhielt in ähnlicher Weise wie beim Jodkupferkalium, aber aus salpeters. Kupferoxyd und Chlorkalium Tetraeder von Kaliumkupferchlorür.

O. *Kaliumkupferchlorid.* — Man erhitzt ein conc. Gemisch von Kupferchlorid und Salmiak. — Quadratische Oktaeder. MITSCHERLICH. Doppelt sechsseitige Pyramiden. JACQUELAIN. Tetragonal, isomorph mit der entsprechenden Ammoniumverbindung. P, dessen Mittelecken durch ∞P∞ abgestumpft sind; beide Formen fast im Gleichgewicht. — P = *117°56' (Polkante); 93°30' (Mittelkante); P : ∞P∞ = 122°2'. RAMMELSBERG (*Handb. d. kryst. Chem.*, Berlin 1855, 208). Spec. Gew. 2,4, SCHIFF; 2,359. KOPP. — In Wasser und Weingeist löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 13, 458). Bildet mit Zinnchloridlösung Kaliumzinnchlorid. DEHERAIN (*Bull. soc. chim.* 1859, 85; *J. B.* 1860, 97). Vergl. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 639), GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 32).

			JACQUELAIN.	RAMMELSBERG.
2 K	78	24,41	24,50	24,15
Cu	63,5	19,88	19,81	20,60
4 Cl	142	44,44	43,87	44,23
2 H^2O	36	11,27	11,82	
2KCl,$CuCl^2$,2H^2O	319,5	100,00	100,00	

RAMMELSBERG (*Pogg.* 94, 507; *J. B.* 1855, 415). Auch MITSCHERLICH giebt diese Formel.

P. *Kaliumkupferfluorid.* 2KF,CuF^2. — Blaß blaugrüne, körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Q. *Schwefels. Kupferoxyd-Kali-Ammoniumoxyd.* NH^4.K.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,6H^2O. — Gef. 45,7 Proc. SO^4, 25,7 H^2O, 41,6 Glühverlust (Rechn. 45,66, 25,69, 41,35). Spec. Gew. 2,035. SCHIFF.

Kupfer und Natrium.

A. *Kupferoxyd-Natron.* — Natronhydrat löst beim Schmelzen Kupferoxyd auf. BERZELIUS. — Ebenso löst sich Kupferoxydhydrat etwas in wässrigem Natron. PROUST. Eine Lauge von 70 Proc. Natronhydrat nahm schwarzes Kupferoxyd im Verhältniß von 30 At. Natron auf 1 At. Kupferoxyd auf. Die tiefblaue Lösung kann mit dem drei- bis vierfachen Maß Wasser verdünnt und gekocht werden, ohne daß sich Kupferoxyd abscheidet. Dies geschieht beim Verdünnen mit dem zehnfachen Maß Wasser, beim Schütteln mit schwarzem Kupferoxyd, bei wiederholtem Schütteln mit erneuertem Weingeist oder sogleich beim Neutralisiren mit Essigsäure. Bei mehrtägigem Stehen setzt sie ein hellblaues Pulver ab, welches Kupferoxyd und Natron zu gleichen Atomen hält und sich bald unter Abscheidung von Kupferoxyd zersetzt. Löw (*Anal. Zeitschr.* 9, 463; *Chem. Centr.* 1871, 510).

Gegen Chlor verhält sich Natronlauge, in der Kupferoxydhydrat vertheilt ist, wie Kalilauge, s. III, 671. KRÜGER.

B. *Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.* — Kohlens. Natron löst vor dem Löthrohr auf Platin das Kupferoxyd zu einem in der Hitze grünen durchsichtigen, nach dem Erstarren weißen undurchsichtigen Glase. BERZELIUS. — Wässriges kohlens. Natron, besonders halbgesättigtes, löst etwas kohlens. Kupferoxyd mit blaßblauer Farbe. — Auf galvanischem Wege (etwa nach III, 673, d) erhält man aus Kupfervitriol und halbgesättigt-kohlens. Natron blaugrüne seidenglänzende Nadeln, aus welchen heißes Wasser kohlens. Natron zieht und braunes kohlens. Kupferoxyd hinterläßt. BECQUEREL.

Na^2O,CO^2,CuO,CO^2. — a. *Wasserfreies.* — Man rührt dreibasisch-salpeters. Kupferoxyd (oder kohlens. Kupferoxyd) mit überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Natron und wenig Wasser zum Brei an und erhitzt auf etwa 160° in verschlossenem Rohr. — Blaue krystallische Masse, nicht durch kaltes Wasser zersetzbar. DEBRAY (*Compt. rend.* 49, 218; *J. B.* 1859, 215).

— b. *Gewässertes.* — 1. Bei längerer Einwirkung von halbgesättigt-kohlens. Natron auf basisch-salpeters. Kupferoxyd bilden sich himmelblaue, gerade rhombische, an den Enden zugeschärfte Prismen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 573; 36, 209; *J. B.* 1852, 8; 1853, 6). Zuerst bildet sich Malachit, s. III, 608). — 2. Bei Einwirkung von halbgesättigt-kohlens. Natron auf gefälltes zweibasisch-kohlens. Kupferoxyd bei 40 bis 50°. Wird saure salpeters. Kupferoxydlösung zu natronhaltigem kohlens. Kali gesetzt, so bilden sich allmählich einzelne kalifreie Krystalle derselben Verbindung. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 75; *J. B.* 1851, 311). — STRUVE (*Verh. d. min. Ges. zu St. Petersb.* 1850 u. 1851, 100; *J. B.* 1851, 368) trägt kohlens. Kupferoxyd in eine sehr conc. Lösung von halbgesättigt-kohlens. Natron, erwärmt und erkältet die blaue Lösung. Oder Er taucht einen mit Blase überbundenen Cylinder mit wässrigem halbgesättigt-kohlens. Natron in Kupfervitriollösung, wo sich in dem Cylinder das Doppelsalz krystallisch absetzt. GENTELE (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1851, 259; *J. B.* 1852, 413) tropft wenig Kupfervitriollösung in kohlens. Natron, wo der entstehende Niederschlag sich zuerst wieder löst, bei mehr Kupferlösung bleibend und nach einigen Tagen zu einem groben Krystallpulver wird. — Monoklinisch, nach der Hauptaxe kurzprismatisch. In ihrer Zone außer ∞P noch ∞P∞ (letzteres sehr schwach entwickelt). Zwischen 0P und ∞P einerseits —P, andererseits P, $^1/_3$P, $^1/_6$P. In der Zone der Orthodiagonale außer den schon erwähnten 0P und ∞P∞ noch die Hemiorthodomen —P∞ und P∞, von denen letzteres erheblich ausgedehnt. — ∞P : ∞P (Enden der Klinodiagonale) = *64°30′; ∞P : 0P = *91°0′; ∞P∞ : 0P = 91°52′; ∞P∞ : —P∞ = 145°41′; ∞P∞ : P∞ = 144°28′; —P∞ : 0P = 126°11′; 0P : P∞ = *123°40′; —P : 0P = 111°20′; —P : ∞P = 159°40′; —P : —P∞ = 128°3′; P : 0P = 109°35′; P : ∞P = 159°25; P : P∞ = 127°12′; $^1/_3$P : 0P = 137°47′; $^1/_3$P : ∞P = 131°13′; $^1/_6$P : 0P = 155°46′; $^1/_6$P : ∞P = 113°14′. Messung und Berechnung differiren bis zu 1°. SÉNARMONT bei RAMMELSBERG (*Neueste Forsch. in der Krystallogr. Chemie*, Leipzig 1857, 118; *J. B.* 1857, 248). Aeltere Bestimmungen von H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 460; *J. B.* 1852, 328).

	b.		DEVILLE.	STRUVE.
$Na^2.O^2.CO$	106	37,39	37,5	38,46
CuO	79,5	28,04	28,1	27,44
CO^2	44	15,52	15,3	34,39
3 H^2O	54	19,05	19,6	
$Na^2.O^2.CO,Cu.O^2.CO,3H^2O$	283,5	100,00	100,0	100,29

Borax bildet mit Kupferoxyd in der äußeren Löthrohrflamme ein klares blaugrünes Glas; dieses wird in der inneren Flamme, schneller bei Zusatz von Zinn durch Bildung von Oxydul entfärbt, dann aber im Augenblicke des Erstarrens scharlachroth und undurchsichtig. BERZELIUS.

C. *Phosphorsaures Kupferoxyd-Natron.* — Mit Phosphorsalz bildet das Kupferoxyd in der äußeren Löthrohrflamme eine blaugrüne Perle, welche in der inneren Flamme bei größerem Kupfergehalt im Augenblick des Erstarrens undurchsichtig roth oder braunroth, bei geringerem klar rubinroth wird. Bei noch geringerem Kupfergehalt ist zum Hervorrufen der rothen Farbe Zusatz von Zinn nöthig; nach augenblicklichem Blasen erstarrt das farblose Glas beim Erkalten zu einer rothen undurchsichtigen Masse. BERZELIUS. — Der aus 3 At. Kupfervitriol und 4 At. $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron heiß gefällte und vollständig ausgewaschene Niederschlag hält bei 100 bis 110° getrocknet auf 4 At. P^2O^5, 9 At. CuO und 2 At. Na^2O (gef. 38,32 Proc. P^2O^5, 46,45 CuO, 8,84 Na^2O, 6,75 H^2O). WEINECK (*Ann. Pharm.* 156, 57; *Chem. Centr.* 1870, 738). Vergl. gesättigt-orthophosphors. Kupferoxyd (III, 615).

D. *Pyrophosphors. Kupferoxyd-Natron.* — a. $2(2CuO,P^2O^5,CuO,Na^2O,P^2O^5)$, $7H^2O$. — Kocht man einen Ueberschuß von frischgefälltem pyrophosphors. Kupferoxyd mit gelöstem pyrophosphors. Natron, so scheiden sich aus der heiß filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weiße krystallische, in Wasser unlösliche Krusten, äußerst leicht verwitternd. Scheint auch beim Digeriren von Kupferoxydhydrat mit sehr überschüssigem saurem pyrophosphors. Natron zu

entstehen. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 387; *J. B.* 1847 u. 1848, 354).

		Bei 100°.		FLEITMANN u. HENNEBERG.
6	CuO	477	36,82	36,36
2	Na^2O	124	9,58	9,98
4	P^2O^5	568	43,87	
7	H^2O	126	9,73	9,75
$2Cu^2.O^4.P^2O^3,2CuNa^2.O^4.P^2O^3,7H^2O$		1295	100,00	

b. CuO,Na^2O,P^2O^5. — Die Mutterlauge von a giebt bei weiterem Verdampfen im Wasserbade einen schwach blauen Absatz, der besonders bei langsamem Abdampfen deutlich krystallisch wird. FLEITMANN u. HENNEBERG. — Himmelblau. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 315; *J. B.* 1847 u. 1848, 353). Schmilzt beim Glühen. In Wasser unlöslich. FLEITMANN u. HENNEBERG.

Lufttrocken?			PERSOZ.
CuO	79,5	20,31	30,3
Na^2O	62	15,84	52,3
P^2O^5	142	36,27	
6 H^2O	108	27,58	27,4
	391,5	100,00	100,0
$CuNa^2.O^4.P^2O^3,6H^2O$			

Bei 100°.			FLEITMANN u. HENNEBERG.
3 CuO	238,5	26,89	26,61
3 Na^2O	186	20,98	
3 P^2O^5	426	48,06	48,64
2 H^2O	36	4,07	
	886,5	100,00	
$3(CuNa^2.O^4.P^2O^3),2H^2O$			

Geglüht.			FLEITMANN u. HENNEB.
CuO	79,5	28,04	27,41
Na^2O	62	21,87	
P^2O^5	142	50,09	
	283,5	100,00	
$CuNa^2.O^4.P^2O^3$			

c. $CuO,Na^2O,P^2O^5,2Na^2O,P^2O^5$. — Die Mutterlauge von b giebt bei freiwilligem Verdunsten zuerst Krystalle von pyrophosphors. Natron, dann, wenn die Lösung Syrupconsistenz angenommen hat, blaue (himmelblaue, PERSOZ) Krystallwarzen von c. Dasselbe Salz findet sich auch in der kalten Lösung von pyrophosphors. Kupferoxyd in pyrophosphors. Natron, da man zur Fällung eines Kupferoxydsalzes 1 Th. pyrophosphorsaures Natron und zum Wiederlösen des Niederschlags 2,96 Th. (Rechn. 3) gebraucht. FLEITMANN u. HENNEBERG. Die Lösung verhält sich gegen Zink und Eisen wie das Kalisalz (III, 672). PERSOZ. — Das Salz schmilzt beim Glühen. FLEITMANN u. HENNEBERG.

		Geglüht.		FLEITMANN u. HENNEBERG.
	CuO	79,5	14,46	14,27
3	Na^2O	186	33,85	33,66
2	P^2O^5	284	51,69	52,16
$CuNa^2.O^4.P^2O^3,Na^4.O^4.P^2O^3$		549,5	100,00	100,09

PERSOZ gab die Zusammensetzung [des lufttrocknen Salzes?] zu $CuNa^2.O^4.P^2O^3$, $Na^4.O^4.P^2O^3,12H^2O$ an. Doch entsprechen die von Ihm gefundenen Zahlen (9 Proc. CuO, 24 H^2O, 67 Phosphorsäure + Natron) nicht dieser Formel, sondern der folgenden: $Cu^2.O^4.P^2O^3.4Na^4.O^4.P^2O^3,24H^2O$ (Rechn. 8,84, 24,04, 67,12). S. M. J. Die Darstellungsweise dieses Salzes ist nicht angegeben. — Bei 100° hält das Salz c noch 5,86 Proc. Wasser (2 At. = 6,11). FLEITMANN u. HENNEBERG.

E. *Tetrametaphosphorsaures Kupferoxyd-Natron.* — Man vermischt dimetaphosphors. Kupferoxyd mit etwas mehr als 1 At. dimetaphosphors. Natron und mit $^1/_4$ der in der Mischung enthaltenen Phosphorsäure, bringt mit Wasser zur Lösung, dampft ab und erhitzt den Rückstand auf etwa 300°, wobei sich das tetrametaphosphorsaure Doppelsalz abscheidet. Ohne Zusatz freier Phosphorsäure scheidet sich auch dimetaphosphors. Kupferoxyd ab, von dem das Doppelsalz sich nicht trennen läßt. — Bläulich weißes, undeutlich krystallisches Pulver. Zersetzt sich beim Digeriren mit wässrigem Schwefelnatrium langsam, aber vollständig unter Bildung von tetrametaphosphors. Natron. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 355; *J. B.* 1849, 241).

			FLEITMANN.
CuO	79,5	18,77	18,69
$Na^2O,2P^2O^5$	344	81,23	
$CuNa^2.O^4.P^4O^8$	423,5	100,00	

F. *Schwefelkupfernatrium.* — Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Th. Kupferpulver, 6 trockner Soda und 6 Schwefel gleichmäßig zusammen, was ziemlich leicht erfolgt; und zieht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Es bleiben 1,4 Th. innig verwachsene kleine Nadeln von lebhaftem Metallglanz. Der wässrige Auszug hält neben Mehrfach-Schwefelnatrium und schwefels. Natron etwas Schwefelkupfer. — Dunkel schwarzblau, wahrscheinlich rhombisch. Zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an, erleidet außerdem durch Aufnahme von etwas Sauerstoff und Kohlensäure eine partielle Zersetzung, so daß es nachher dem Wasser eine alkalische Reaction ertheilt. — Schmilzt bei Luftabschluß schon unter Rothgluth ohne Zersetzung, beim Erkalten strahlig-krystallisch erstarrend. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, verglimmt die Verbindung unter Auftreten von schwefliger Säure wie Zunder. Der schwarzgraue Rückstand, der bei starkem Erhitzen zu erweichen beginnt, giebt an Wasser reichlich schwefels. Natron und schwefels. Kupferoxyd ab und läßt Kupferoxyd. Bei Rothgluth im Wasserstoffstrome verliert die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff nahezu $^1/_6$ ihres Schwefels und läßt ein Gemenge von Schwefelnatrium und Kupfersulfür. — Kalte verdünnte Salzsäure zersetzt kaum, concentrirte besonders beim Erwärmen leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung, ohne auch bei längerem Kochen vollständig zu lösen; der wesentlich aus Kupfersulfür bestehende Rückstand zeigt noch deutlich die krystallische Beschaffenheit der ursprünglichen Verbindung. Erwärmte Salpetersäure zersetzt leicht und vollständig unter Abscheidung von Schwefel. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 315).

	Bei 100°.		SCHNEIDER.
2 Na	46	13,84	13,79
3 Cu	190,5	57,29	57,32
3 S	96	28,87	28,96
Na^2S,Cu^2S,CuS	332,5	100,00	100,07

G. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron.* — Aus der Lösung von H in wässrigem unterschwefligs. Natron schlägt Weingeist ein weißes Salz nieder. LENZ. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 323). Vergl. N.

			RAMMELSBERG.
3 Na^2O	186	24,83	23,93
Cu^2O	143	19,09	20,30
4 S^2O^2	384	51,27	51,13
2 H^2O	36	4,81	4,64
$3Na^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,2H^2O$	749	100,00	100,00

H. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron mit Kupfersulfid.* — Ein kaltes wässriges Gemisch von unterschwefligs. Natron und überschüssigem schwefels. oder essigs. Kupferoxyd giebt in kurzer Zeit einen dicken eigelben krystallischen Niederschlag, welchen man schnell auf dem Filter sammelt, mit Wasser wäscht, welches wenig Essigsäure hält, und schnell im Vacuum über Vitriolöl trocknet. Bei der Bildung dieses Salzes entsteht (freie, SIEWERT) Schwefelsäure [$5Na^2.O^2.S^2O + 3Cu.O^2.SO^2 + H^2O = Na^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O, CuS + Na^2.O^2.S^4O^4 + 3Na^2.O^2.SO^2 + H^2.O^2.SO^2$, SIEWERT), was man leicht bei Anwendung von essigs. Kupferoxyd statt des schwefels. wahrnimmt. Sind die Lösungen beim Mischen warm, so entsteht ein brauner Niederschlag; auch der gelbe bräunt sich, wenn man zu langsam filtrirt und wäscht, und wenn er gelinde erwärmt wird. — Vitriolöl zersetzt das Salz sogleich; verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim Kochen schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer und färbt sich durch gelöstes Kupferoxyd grünlich. Kalte Salzsäure verwandelt das Salz, ohne

eine Spur schwefliger Säure zu entwickeln, in eine weiße Masse; erhitzt, entwickelt sie schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer und nimmt Kupferoxydul auf. Kalilauge scheidet aus dem Salze Kupferoxydulhydrat; Ammoniak löst mit braungelber Farbe, die an der Luft bald in Dunkelblau übergeht. LENZ. Diese Lösung wird durch überschüssiges Schwefelammonium nicht gefällt. PELTZER. — Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht in wässrigem unterschwefligs. Natron, nicht in Weingeist. C. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 99). Vergl. N.

			LENZ.	SIEWERT.
2 Na	46	8,16	8,31	8,20
3 Cu	190,5	33,75	33,09	33,47
5 S	160	28,33	28,32	28,21
6 O	96	15,00		
4 H^2O	72	12,76		12,49
$Na^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,CuS,4H^2O$	564,5	100,00		

LENZ bestimmte das Wasser nicht und gab die Zusammensetzung $2Na^2.O^2.S^2O$, $3Cu^2.O^2.S^2O,5H^2O$, welche nur 8,01 Proc. Wasser fordert, während SIEWERT (*Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss.* 26, 491; *J. B.* 1866, 257) bei drei directen Bestimmungen 12,86, 11,76 und 12,85 Proc. Wasser fand.

I. *Schwefligsaures Kupferoxydul-Natron.* — a. Na^2O,SO^2,Cu^2O,SO^2. — α. *Mit $2H^2O$.* — 1. Man fügt unter Umrühren eine conc. Lösung von essigs. Kupferoxyd zu einer conc. Lösung von gesättigt-schwefligs. Natron, so lange sich der gebildete Niederschlag wieder löst. Die anfänglich gelblichgrüne, sich allmählich entfärbende Flüssigkeit scheidet reichlich farblose mikroskopische Krystalle ab, durch einen fremden Körper schwach röthlichgelb gefärbt. COMMAILLE (*J. Pharm.* [4] 6, 110; *J. B.* 1867, 300). — 2. Man übergießt unter Abkühlung kohlens. Kupferoxyd mit einer starken Lösung von halbgesättigt-schwefligs. Natron. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich bald reichliche gelbe mikroskopische Krystalle, in welche sich auch das ungelöste kohlens. Salz allmählich verwandelt. SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter*, Lund 1870, 7). — Durch Wasser zersetzbar, ziemlich luftbeständig. SVENSSON. Verwandelt sich durch längere Berührung mit der Mutterlauge in β. COMMAILLE.

			COMMAILLE.	SVENSSON.
Na^2O	62	16,74	16,10	16,36
Cu^2O	143	38,72	36,73	37,94
2 SO^2	128	34,78	37,10	36,13
2 H^2O	36	9,76		
$Na^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,2H^2O$	369	100,00		

β. *Mit $11H^2O$.* — 1. Man läßt α (Darstellung 1) mit der Mutterlauge in Berührung, wobei es ganz farblos wird und sich in schwere mikroskopische, farblose, quadratische Tafeln verwandelt, durch ausgekochtes Wasser zu waschen. COMMAILLE. — 2. Schwefligs. Kupferoxyduloxyd löst sich reichlich in conc. gesättigt-schwefligs. Natron. Die rothgelbe Lösung verträgt Kochen und setzt allmählich ziemlich große weiße Krystallsterne ab. SVENSSON. — Wird an der Luft äußerst leicht grün, SVENSSON, COMMAILLE, mit Essig- oder Schwefelsäure roth. COMMAILLE.

			COMMAILLE.	SVENSSON.
Na^2O	62	11,68	14,61	11,38
Cu^2O	143	26,90	26,61	27,11
2 SO^2	128	24,12	25,35	24,53
11 H^2O	198	37,30		
$Na^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,11H^2O$	531	100,00		

b. $3(Na^2O,SO^2),2(Cu^2O,SO^2),29H^2O$. — Sättigt man die Flüssigkeit, in welcher Salz a, *β* (2) aufgelöst ist, mit schwefliger Säure, so scheiden sich bald kleine weiße Krystalle ab, möglichst schnell zwischen Papier zu pressen. Sie werden bei längerem Verweilen in der Mutterlauge, oder bei zu langer Einwirkung der schwefligen Säure, zuweilen schon während des Pressens roth, an der Luft äußerst schnell grün. SVENSSON (*a. a. O.*). — c. $5(Na^2O,SO^2),Cu^2O,SO^2,38H^2O$. — 1. Vermischt man die durch Einleiten von schwefliger Säure durch in Wasser suspendirtes Kupferoxydhydrat erhaltene conc. Lösung mit conc. schwefligs. Natron und mit absolutem Weingeist, so wird sie dunkelroth und setzt im Vacuum gelbe Krystalle ab. MUSPRATT (*Phil. Mag. J.* [3] 30, 414; *J. B.* 1847 u. 1848, 370). — 2. Man versetzt wässriges schwefligs. Natron mit Kupfervitriollösung in Antheilen, nur so lange die gelbe Fällung sich wieder löst, dann mit absolutem Weingeist, und erhält durch Verdunsten neben Vitriolöl und Chlorcalcium lange gelbe Nadeln. SVENSSON. — Entwickelt beim Erhitzen viel Wasser, dann auch schweflige Säure und läßt einen Rückstand von schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Natron mit Spuren von metallischem Kupfer. MUSPRATT. Wird an der Luft grün und zersetzt sich mit Wasser. SVENSSON.

	b.		SVENSSON. Mittel.		c.		MUSPRATT.	SVENSSON.
3 Na^2O	186	14,16	14,24	5 Na^2O	310	20,38		20,15
2 Cu^2O	286	21,74	21,60	Cu^2O	143	9,40	10,67	9,21
5 SO^2	320	24,36	24,00	6 SO^2	384	25,25	24,44	
29 H^2O	522	39,74		38 H^2O	684	44,97	44,32	
$3Na^2.O^2.SO,2Cu^2.O^2.SO,29H^2O$	1314	100,00		$5Na^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,38H^2O$	1521	100,00		

d. $7(Na^2O,SO^2),Cu^2O,SO^2,19H^2O$. — Die conc. Mutterlauge von Salz a, *β* (2), mit starkem Weingeist überschichtet und längere Zeit bei Luftabschluß hingestellt, bildet an der Berührungsfläche der beiden Schichten dünne flache farbenwechselnde Nadeln, die sich allmählich am Boden als farblose Krystallmasse ansammeln. — Anscheinend luftbeständig. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird von der Oberfläche aus bald grün und trübe. SVENSSON.

			SVENSSON (Mittel).
7 Na^2O	434	30,33	30,00
Cu^2O	143	9,98	9,87
8 SO^2	512	35,78	35,10
19 H^2O	342	23,92	
$7Na^2.O^2.SO,Cu^2.O^2.SO,19H^2O$	1431	100,00	

K. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Natron.* — Aus der Lösung von Kupfervitriol und Glaubersalz schießt jedes dieser beiden Salze für sich an; aber aus der von Kupfervitriol und halbgesättigt-schwefels. Natron erhält man zwar anfangs auch Krystalle von Glaubersalz und Kupfervitriol für sich, aber später auch kleine, zu einer Rinde vereinigte Krystalle des Doppelsalzes, welche 2 At. Wasser zu enthalten scheinen. Das Salz läßt sich leicht entwässern, schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne Säure zu verlieren und erstarrt beim Erkalten zu einer blauen Masse, welche nicht zerspringt, wie das Kalidoppelsalz. Das Salz zerfließt langsam an der Luft und wird durch Wasser in die beiden einfachen Salze zerlegt. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 4, 420).

L. *Natriumkupferchlorür.* — Füllt man von den beiden durch einen Asbestpfropf getrennten Schenkeln eines U-Rohrs den einen (a) mit Kochsalzlösung und Kochsalzstücken, den zweiten mit Kupfervitriol nebst Kupferoxyd, und verbindet die beiden Schenkel durch einen Kupferbogen, so bedeckt sich das Kupfer in a mit wasserhellen Oktaedern, welche sich bei längerer Dauer des Versuches grün färben. Becquerel. — Kupferchlorür löst sich reichlich in Kochsalzlösung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit Alkalien einen pomeranzengelben und mit Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag giebt. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 51, 352).

Natriumkupferchlorürchlorid in fester Form darzustellen, gelang Siewert (*Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss.* 26, 486) nicht. Aus der kochend bereiteten braunen Lösung von 1 At. Kupferchlorid, 1 Kupferchlorür und 2 Kochsalz scheidet sich beim Erkalten reichlich Kupferchlorür. Auf Zusatz von 1 Maß Weingeist und 1 Aether setzt sich ein braunes Oel ab, auf 1 At. Kupferchlorür 2 Kupferchlorid und 6 Kochsalz haltend. Bei Gegenwart von mehr Kochsalz hielt die Oelschicht auf 1 At. Kupferchlorür 2 Kupferchlorid und 10 Kochsalz.

M. *Unterschwefligsaures Kupferoxyd-Natron mit Chlornatrium.* — Dieses eben erwähnte braune Oel löst sich unter Entfärbung beim Eintropfen in eine kalt gesättigte Lösung von unterschwefligs. Natron. Bei weiterem Zusatz färbt sich letztere gelb und setzt ein festes weißes Doppelsalz ab, in überschüssigem unterschwefligs. Natron löslich. Nach dem Auspressen wird es im Vacuum getrocknet. Es ist dann zerreibbar, luftbeständig, amorph, unter dem Mikroskop gelb durchscheinend. Siewert.

			Siewert (Mittel).
8 Na	184	13,04	12,96
6 Cu	381	27,00	27,27
4 Cl	142	10,06	9,85
10 S	320	22,68	22,96
15 O	240	17,01	
8 H^2O	144	10,21	12,70
$4NaCl,2Na^2.O^2.S^2O,3Cu^2.O^2.S^2O,8H^2O$	1411	100,00	

N. *Unterschwefligsaures Kupferoxyduloxyd-Natron mit Ammoniak.* — Durch Zusatz einer conc. Lösung von unterschwefligs. Natron zu der ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorür (dann unter Sauerstoffabsorption) werden besonders bei gelindem Erwärmen kleine violette Nadeln erhalten. Schütte (*Compt. rend.* 42, 1267; *J. B.* 1856, 403). Peltzer versetzt zwei gleiche Vol. Kupfervitriollösung, das eine mit Ammoniak, das andere mit unterschwefligs. Natron im Ueberschuß, gießt sie vorsichtig zusammen und rührt stark, wobei sich das Salz als violettes Krystallmehl abscheidet. Siewert läßt eine Lösung von Kupferchlorür in unterschwefligs. Natron 6 bis 8 Tage stehen, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefelkupfer und fügt Ammoniak in starkem Ueberschuß hinzu. — 2. Die Lösung von H in Ammoniakflüssigkeit wird (an der Luft, Lenz) blau und setzt bald reichlich Krystalle von N ab. Peltzer (*Ann. Pharm.* 126, 352; 128, 187; *J. B.* 1863, 276). — Violette luftbeständige Nadeln, Schütte; schön dunkelblau, diamantglänzend, wahrscheinlich monoklinisch, Peltzer; dunkelblau mit etwas violettem Schein, schön glasglänzend, rhombisch (gerade rhombische Säule, mit Abstumpfungsflächen der stumpfen Säulenkante, auf welche eine rhombenoktaedrische Endigung aufgesetzt ist). Siewert. — Bei 100° entwickelt das Salz wasserfreies Ammoniak und wird braun, Schütte; es verliert in 6 Stunden bei 100° nur 0,3 Proc. und zersetzt sich sehr wenig; beim Reiben riecht es nach Ammoniak, Peltzer; in höherer Temperatur entwickelt es Ammoniak, schwefligs. Ammoniak und Schwefel [nach Peltzer ein Sublimat, wahrscheinlich von Sulfitammon (I, 2, 543)] und läßt einen schwarzen Rückstand von Schwefelkupfer und schwefels.

Natron, SCHÜTTE, mit wenig unterschwefligs. Natron. PELTZER. — Mit chlorsaurem Kali gemischt, verpufft es beim Schlag, entzündet sich schon beim Reiben und entflammt sich, mit einer glühenden Kohle berührt, wie Schießpulver, dabei einen schwarzen Rückstand lassend. PELTZER. — Zersetzt sich mit kaltem Wasser, SCHÜTTE, unter grünlicher Färbung. PELTZER. Löst sich in heißem Wasser [wohl wegen überschüssigen Ammoniaks], scheidet aber, wenn man einige Zeit erwärmt, alles Kupfer als Schwefelkupfer ab. SCHÜTTE. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht Ammoniak, es fallen weiße Flocken, dann Schwefelkupfer nieder, während die farblos gewordene Flüssigkeit noch Kupfer hält, auf Zusatz von Salzsäure unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure als Schwefelkupfer fällbar. PELTZER. Säuren zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure. SCHÜTTE. Verdünnte kalte Salzsäure löst unter Abscheidung eines schweren Salzes (wahrscheinlich G; die Ausdrücke im Original sind nicht klar), und die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, dann braun von Schwefelkupfer. PELTZER. Die anfangs farblose Lösung in verdünnter schwach erwärmter Salzsäure färbt sich allmählich gelb, roth, braun bis schwarz durch Bildung von Schwefelkupfer. SIEWERT. — Essigsäure löst ohne Entweichen von schwefliger Säure zur gelblichgrünen, schnell schön grün werdenden Flüssigkeit, welche sich im Sonnenlichte augenblicklich zersetzt, und aus welcher Weingeist zuerst ein weißes, dann ein kanariengelbes, ziemlich beständiges, ammoniakfreies Salz scheidet (wahrscheinlich H). Letzteres wird von Kalilauge unter Fällung von pomeranzengelbem Kupferoxydul- oder Kupferoxyduloxydhydrat zersetzt, ohne daß sich selbst in der Wärme Spuren von schwarzem Oxydhydrat bilden. Das weingeistige Filtrat von gelbem Salz ist blau und hält Kupferoxyd, Ammoniak, Natron, Schwefelsäure, keine unterschweflige Säure. Die mit Ammoniak übersättigte essigs. Lösung von N giebt mit Schwefelammonium einen rothbraunen Niederschlag, in überschüssigem Schwefelammonium leicht mit braungelber Farbe löslich. PELTZER. — Ammoniakhaltiges Wasser löst, PELTZER, beim Kochen. SIEWERT. Unterschwefligs. Natron löst. Kalihydrat und Wasser scheiden beim Kochen Kupferoxydul und Kupferoxyd zuerst mit gelber, dann mit brauner Farbe aus, zugleich entweicht Ammoniak, PELTZER; es scheidet sich Kupferoxyduloxyd (III, 596) ab, und zwar wahrscheinlich nach der Gleichung: $4NH^3,2Na^2O,Cu^2O,CuO,4S^2O^2 + 2K^2O = 2Na^2.O^2.S^2O + 2K^2.O^2.S^2O + 4NH^3 + Cu^2O,CuO$. SIEWERT. — In der essigs. Lösung entsteht durch Chlornatron nach einiger Zeit ein schwerer weißer Niederschlag von einem tetrathionsäurehaltigen Kupferoxydulsalz, durch Ferrocyankalium ein rosafarbener Niederschlag. Aus der Lösung in conc. Essigsäure schlägt Eisen oder Zink unter Wasserstoffentwicklung Kupfer nieder, bald tritt weitere Zersetzung ein. Mit conc. salpeters. Silberoxyd entsteht [in der essigs. Lösung?] eine graue Fällung, dann ein grüner, Kupferoxyd, Silber und unterschweflige Säure haltender Niederschlag, in Ammoniak mit blauer Farbe löslich, leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzbar, welcher beim Trocknen Metallglanz annimmt. PELTZER.

				Oder:						
								PELTZER.		SIEWERT.
				4	N	56	7,01	9,22	9,71	6,91
			SCHÜTTE.	12	H	12	1,50			1,88
4 NH^3	68	8,52	9,90	4	Na	92	11,51	11,79	11,69	11,80
2 Na^2O	124	15,54	15,76	3	Cu	190,5	23,86	23,77	23,48	23,67
Cu^3O^2	222,5	27,86	26,64	8	S	256	32,06	31,13		31,86
4 S^2O^2	384	48,08	47,69	12	O	192	24,06			
	798,5	100,00	99,99			798,5	100,00			

$4NH^3,2Na^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,Cu.O^2.S^2O$ $4NH^3,2Na^2.O^2.S^2O,Cu^2.O^2.S^2O,Cu.O^2.S^2O$

Nur SCHÜTTE bestimmte das Kupferoxyd und das Kupferoxydul in der Verbindung und fand das Verhältniß etwas wechselnd, im Mittel 3 At. Cu^2O auf 1 At. CuO (gef. 22,63 Proc. Cu^2O, 4,01 CuO). Die Zusammensetzung ist daher jedenfalls complicirter als obige Formel angiebt. Den von SCHÜTTE, PELTZER und SIEWERT gefundenen Zahlen entspricht die Zusammensetzung 28 NH^3, 14 Na^2O, 9 Cu^2O, 3 CuO, 28 S^2O^2, was aber zu keiner einfachen Formel führt. S. M. J.

Kupfer und Lithium.

Ein Doppelsalz von schwefels. Kupferoxyd mit schwefels. Lithium scheint nicht zu existiren. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.* Nov. 1848, 385; *J. B.* 1847 u. 1848, 394).

Kupfer und Cäsium.

Mit den schwefels. Salzen der Magnesiagruppe bildet das schwefels. Cäsiumoxyd Doppelsalze von dem gewöhnlichen Typus mit 6 At. Wasser. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180). — So auch das schwefels. *Rubidiumoxyd.*

Kupfer und Barium.

A. *Kupferbarium?* — a. CLARKE (*Gilb.* 62, 374) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Barium und Kupfer ein goldgelbes Gemisch. — b. LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weißglühen von 4 Th. Baryt mit 4 Kupfer und 1 Kohlenstaub eine Substanz, welche an der Luft zu Baryt und Kupferoxyd zerfiel.

B. *Kupferoxyd-Baryt?* — Kupferoxyd, aus seiner sauren Auflösung durch Baryt gefällt, reißt 1 bis 2 Proc. Baryt mit sich nieder, nicht durch Wasser entziehbar. GROUVELLE.

C. *Kupfersaurer Baryt.* — Wie kupfers. Kalk. KRÜGER.

D. *Schwefelkupferbarium.* — 10 Th. geglühter Kupfervitriol, mit 5 schwefels. Baryt im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern 8,1 Th. geschmolzenes, dichtes, sprödes, sehr blättriges, bleigraues Schwefelmetall, einige Kupferkörner haltend, an der Luft schnell auswitternd. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 247).

E. *Bariumkupferchlorür.* — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege aus Chlorbarium und salpetersaurem Kupferoxyd, ähnlich wie Schwefelkupferkalium (III, 673, d) erhalten.

Kupfer und Calcium.

A. *Kupferoxyd-Kalk?* — Kalk entzieht der ammoniakalischen Lösung das Kupferoxyd. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 227).

B. *Kupfersaurer Kalk.* — Versetzt man in Wasser vertheilten reinen Chlorkalk mit salpeters. Kupferoxyd, so entsteht ein anfangs grünlicher, später carmoisinrother Niederschlag, der beim Stehen oder Auswaschen unter Entwicklung von reinem Sauerstoff blau wird und in Kupferoxydhydrat übergeht. Freie Säuren entwickeln Chlor, da das Chlorcalcium nicht entfernt werden kann. Es gelingt nicht durch Doppelzersetzung andere Salze darzustellen. KRÜGER (*Pogg.* 62, 445). — Salpeters. Kupferoxyd zu einer mit vielem Kalk gemischten Lösung von Chlorkalk gesetzt, liefert bei 0° einen bläulichgrünen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temp. zum unlös-

lichen, ins Purpurne spielenden Pulver wird. Gleichzeitig entwickelt sich Sauerstoff. Nach 20 bis 24 Stunden vereinigen sich die Theilchen zu größeren Körnern, setzen sich zu Boden und lassen sich leicht durch Decantiren mit Kalkwasser von der Lösung trennen. Der so enthaltene Niederschlag ist fast schwarz, gerieben rosenroth. Mit heißem Wasser zersetzt er sich in Sauerstoff und braunes Kupferoxyd. Säuren lösen unter Freiwerden von Sauerstoff, mit von dem Kalk stammender Kohlensäure gemischt. Die Lösung in Salpetersäure wird nicht durch Silberlösung getrübt. An der Luft wird das Pulver zu grünem kohlens. Salz. Beim Versuch, es zu pressen und im Vacuum zu trocknen, wird es größtentheils zu braunem, mit kohlens. Salze gemischtem Oxyd. — Bei Zusatz einer mit Natron versetzten Chlorkalklösung zu salpeters. Kupferoxyd erhält man den kupfersauren Kalk als rosafarbenes, sehr fein vertheiltes Pulver. — 100 Th. Kupferoxyd liefern eine Verbindung, die über Quecksilber zersetzt, 9,01 Th. Sauerstoff entwickelt (Rechn. für Cu^2O^3 = 10,06). Crum (*Ann. Pharm.* 55, 213).

C. *Phosphorsaures Kupferoxyd mit kohlensaurem Kalk.* — Ein von Church (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 1062) als *Tirolit* bezeichnetes Mineral hält 7 Proc. hygroskopisches Wasser und nach Abzug desselben $2(Cu^3.O^3.PO),2(Cu.O^2.H^2),Ca.O^2.CO,2H^2O$. Vergl. Kupfer und Arsen.

D. *Schwefelkupfercalcium.* — Durch Weißglühen von 10 Th. trocknem Kupfervitriol mit 5 krystallisirtem Gyps im Kohlentiegel erhält man 6,47 Th. gut geschmolzenes blasiges bleigraues Schwefelmetall mit eingesprengten Kupferkörnern, aus welchem Essigsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff den Kalk löst. Berthier.

E. 1 At. *Flußspath* kommt mit 1 At. *Kupfervitriol* bei starkem Rothglühen in dünnen Fluß und liefert beim Erkalten eine dichte weiße (gewöhnlich durch etwas freiwerdendes Kupferoxyd blaß ziegelroth gefärbte) Masse von glänzendem krystallischkörnigem Bruche, aus welcher Wasser das schwefels. Kupferoxyd auszieht. Aber bei heftigerem Glühen entweicht die Schwefelsäure in zersetzter Gestalt, es bleibt ein Gemenge von Flußspath und Kupferoxyd. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 43, 300).

Kupfer und Magnesium.

Magnesium fällt aus schwach angesäuerten Kupferlösungen Kupfer unter Wasserstoffentwicklung. Roussin (*J. Pharm.* [4] 3, 413). Kupfervitriollösung liefert Kupfer, gelbes Kupferoxydulhydrat und dreibasisch-schwefels. Kupferoxyd; Kupferchloridlösung zuerst Chlorür und Braunschweiger Grün; das Filtrat abermals mit Magnesium behandelt, setzt Kupferoxydul, Braunschweiger Grün und Magnesiahydrat ab. Aus essigs. Kupferoxyd wird zuerst Kupfer und gelbes Oxydulhydrat, später basisch-essigs. Salz gefällt. Commaille (*Compt. rend.* 63, 556; *J. B.* 1866, 172).

A. *Schwefelkupfermagnesium.* — Durch Weißglühen von Kupfervitriol mit Bittersalz im Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse hält Bittererde beigemengt. Berthier.

B. *Schwefelsaure Kupferoxyd-Magnesia.* — Krystallisirt bei vorherrschendem Bittersalz in der Form des Eisenvitriols, mit 7 At. Krystallwasser, und bei vorwaltendem Kupfervitriol in der Form dieses Salzes mit 5 At. Wasser. Mitscherlich. Bittersalz löst sich schnell in einer gesättigten Kupfervitriollösung; der ungelöste Theil des Bittersalzes verwandelt sich dann allmählich in das Doppelsalz. Karsten. — Aus einer Lösung von gleichen At. Kupfervitriol und schwefels. Magnesia scheiden sich von Anfang an zweierlei Krystalle, nämlich dunkelblaue triklinische mit 5 At. Wasser von Kupfervitriolform und hellblaue monoklinische mit 7 At. Wasser von Eisenvitriolform; in den ersteren sind mindestens 7 At. Kupfersalz auf 1 Magnesiasalz, in den letzteren gleiche Atome der beiden Salze oder überwiegendes Magnesiasalz. Rammelsberg (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 12).

a. $Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,14H^2O$. — Schön himmelblaue Tafeln und Säulen von der Form des Eisenvitriols. Gef. 14,90 Proc. CuO, 7,65 MgO, 33,11 SO^3, 47,35 H^2O (Rechn. 14,96, 7,53, 30,10, 47,41). Vohl. — Gef. 36 Proc. SO^4, 47,3 H^2O (Rechn. 36,12 und 47,41). Spec. Gew. 1,813. Schiff.

b. $2Mg.O^2.SO^2.Cu.O^2.SO^2,21H^2O$. — Man versetzt eine gesättigte Kupfervitriollösung mit so viel Bittersalz als sie aufzunehmen vermag und läßt freiwillig verdunsten. Große Krystalle, mit dem Salz $2(Co.O^2.SO^2),Cu.O^2.SO^2,21H^2O$ (s. unten) isomorph.

Letzteres Salz wächst in der Lösung fort. Gef. 10,40 Proc. MgO, 30,92 SO^3 (Rechn. 10,29 und 30,87). v. HAUER (*Pogg.* 125, 638; *J. B.* 1865, 272).

c. $7Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,56H^2O$. — Gef. 38,3 Proc. SO^4, 49,9 H^2O (Rechn. 38,25 und 49,71). Spec. Gew. 1,713. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 64; *J. B.* 1858, 8).

C. *Schwefels. Magnesia und selens. Kupferoxyd.* $3Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SeO^2,28H^2O$. — Aus schwefels. Magnesia und ein Drittel oder weniger selens. Kupferoxyd. Blaßblaue Krystalle von der einfachsten Eisenvitriolform. Gef. 12,26 Proc. MgO, 7,46 CuO, 21,88 SO^3, 10,85 SeO^3 (Rechn. 11,21, 7,42, 22,43, 11,83). WOHLWILL (*Isomorphe Misch. d. selens. Salze*, Göttingen 1860, 44).

D. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd.* — a. $2(NH^4)^2.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,12H^2O$. — Blaßblaue Krystalle von der Form des schwefels. Magnesia-Ammoniumoxyds. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 284). Schön lichtblaue schiefrhombische Säulen und Tafeln. VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308). Gef. 13,29 Proc. $(NH^4)^2O$, 4,54 MgO, 10,78 CuO, 40,96 SO^3, 30,25 H^2O, BETTE; 13,68 $(NH^4)^2O$, 5,35 MgO, 10,43 CuO, 42,14 SO^3, 28,41 H^2O. VOHL (Rechn. 13,69, 5,27, 10,47, 42,13, 28,43).

b. $2K^2.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,6H^2O$. — Wie a. Gef. 22,31 Proc. K^2O, 4,82 MgO, 9,38 CuO, 37,92 SO^3, 25,56 H^2O (Rechn. 22,29, 4,74, 9,43, 37,93, 25,61). VOHL.

c. $(NH^4)^2 O^2.SO^2,K^2.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 48,1 Proc. SO^4, 43,5 Glühverlust (Rechn. 47,91 und 45,41). Spec. Gew. 1,951. SCHIFF.

d. $2(NH^4)^2.O^2.SO^2,K^2.O^2.SO^2,2Mg.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,18H^2O$. — Gef. 50,2 Proc. SO^4, 51,9 Glühverlust (Rechn. 49,59 und 53,38). Spec. Gew. 1,910. SCHIFF.

Kupfer und Cerium.

Salpeters. Kupferoxyd mit salpeters. Ceriumoxydoxydul in conc. Lösung vermischt, krystallisirt nach einiger Zeit neben Chlorcalcium und Aetzkalk allein aus; das Cerium bleibt in der Mutterlauge. HOLZMANN (*J. pr. Chem.* 75, 321; *Chem. Centr.* 1859, 262).

Kupfer und Beryllium.

Schwefelsaures Kupfer-Berylloxyd. — a. $[Cu,Be].O^2.SO^2,4H^2O$. — Aus saurer Lösung mit überschüssigem Beryllsalz erhält man tetragonale, gut ausgebildete Krystalle, dem schwefels. Berylloxyd isomorph. KLATZO (*Ueber die Constitution der Beryllerde*, Dorpat 1868, 61; *J. B.* 1868, 205). — b. $[Cu,Be].O^2.SO^2,5H^2O$. — Wie a, aber mit Kupfersalz im Ueberschuß. Triklinische, gut ausgebildete Krystalle. KLATZO.

	a.		KLATZO.		b.		KLATZO.
CuO	79,5	8,45	8,44	9 CuO	715,5	29,31	28,97
4 BeO	100,8	10,72	10,71	BeO	25,4	1,04	1,07
5 SO^3	400	42,54	42,54	10 SO^3	800	32,78	32,85
20 H^2O	360	38,29		50 H^2O	900	36,87	
	940,3	100,00			2440,9	100,00	
$Cu.O^2.SO^2,4Be.O^2.SO^2,20H^2O$				$9Cu.O^2.SO^2,Be.O^2.SO^2,50H^2O$			

Kupfer und Aluminium.

Aluminium verändert eine Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd nicht, löst sich aber in einer Kupferchloridlösung oder in einer mit Chlornatrium versetzten Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd unter Abscheidung von Kupfer. C. TISSIER (*Compt. rend.* 41, 362; *J. B.* 1855, 272). — Aluminium fällt aus den schwach sauren oder neutralen Lösungen von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd erst nach zwei Tagen dendritisches oder oktaedrisches Kupfer, aus dem salpeters. Salz zugleich ein grünes basisches Salz, aus essigs. Salz Kupfer, jedoch

etwas langsamer als aus Kupferchlorid oder aus mit Kochsalz versetzten Lösungen von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd. Cossa (*Nuovo Cimento* [2] 3, 75; *Chem. Centr.* 1870, 470).

A. *Aluminiumkupfer.* — 1 Proc. Aluminium macht das Kupfer härter und zäher und verhindert die Oxydation während des Gusses. Das Kupfer bleibt dabei dehnbar. C. Tissier (*Le Technologiste*, Avril 1862, 348; *J. B.* 1862, 656). Kupfer mit 1/20 Aluminium legirt, hat den Glanz und die Farbe des Goldes, ist hämmerbar und härter als die Goldlegirung der Münzen. C. u. A. Tissier (*Compt. rend.* 43, 885; *J. B.* 1856, 342). — Legirungen mit 5 und 7,5 Proc. Aluminium werden homogen, solche mit 6,7 oder 8 Proc. lassen unverändertes Aluminium erkennen. Die Legirung mit nahezu 5 Proc. Aluminium ist goldähnlich, die mit 7,5 Proc. ins Grünliche spielend. Morin u. Moreau (*Armengaud's Génie industr.* Déc. 1863, 291; *J. B.* 1864, 756). — a. Cu^5Al. — Man schmilzt bei heftiger Hitze ein Gemisch von 20 At. Kupfer, 8 Chloraluminium und 10 Kalk eine Stunde lang und erhält mit Kupferchlorid bedeckte Kugeln, die 91,53 Proc. Cu, 8,47 Al halten (Rechn. 92,05 und 7,95). Calvert u. Johnson (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, 454; *J. B.* 1855, 454). — b. Cu^4Al. — *Aluminiumbronze.* — Kupfer mit 1/10 Aluminium hat eine blasse Goldfarbe und ist noch sehr hämmerbar. C. u. A. Tissier. Die Legirung von 90 Th. Kupfer mit 10 Aluminium ist härter als gewöhnliche Bronze und läßt sich in der Hitze besser bearbeiten als bestes weißes Eisen. Debray (*Compt. rend.* 43, 925; *J. B.* 1856, 343). Die Metalle vereinigen sich unter bedeutender Wärmeentwicklung. Debray. Morin u. Moreau. — Die Darstellung gelingt nur mit reinstem eisenfreiem Kupfer; auch verliert die Legirung ihre anfängliche Sprödigkeit nur durch wiederholtes Umschmelzen, wohl unter Verminderung des Aluminiumgehalts. Strange (*Phil. Mag.* [4] 24, 508; *J. B.* 1862, 657). Morin u. Moreau. Evrard (*Ann. du génie civil*, Mars 1867, 189; *J. B.* 1867, 896) schmilzt dagegen aluminiumhaltiges Gußeisen (wie dargestellt?) mit Kupfer ein und läßt nach kräftiger mechanischer Bearbeitung langsam erkalten, wobei die dichtere Aluminiumbronze sich am Boden ansammelt. — Nahe beim Schmelzpuncte läßt sich die Aluminiumbronze durch Hammerschläge in Fragmente von krystallischem Bruch und völlig gleichförmiger Zusammensetzung zertheilen. Sie ist bei derselben Temperatur wie Gußstahl schmiedbar, wird durch Ablöschen geschmeidig, durch Walzen oder Schmieden in der Kälte spröde. Morin u. Moreau. Ueber die physikalischen Eigenschaften s. auch Strange (*a. a. O.*); über Anwendungen daselbst und Hulot (*Compt. rend.* 64, 1097; *J. B.* 1867, 896). Gefunden in einer von Morin stammenden Legirung 90,1 Proc. Cu, 9,6 Al, 0,4 Fe, Spuren von Pb (Rechn. 90,26 Proc. Cu, 9,74 Al). Sauerwein (*Dingl.* 172, 56; *J. B.* 1864, 757). — Größerer Aluminiumgehalt als in b macht die Legirung härter und brüchig. Debray. — c. Cu^3Al. — Wie a, aber ohne Kalkzusatz. Gef. 87,18 Proc. Cu, 12,82 Al (Rechn. 87,43 und 12,57). Calvert u. Johnson. — Die Legirung von Aluminium mit 1/10 Kupfer ist spröde wie Glas und schwärzt sich an der Luft. Bei Gehalt von 1/20 Kupfer läßt sich das Aluminium nicht mehr bearbeiten. C. u. A. Tissier.

B. *Aluminium-Kupferoxyd.* — Fällt beim Vermischen von D mit Ammoniak nieder, ohne daß ein Ueberschuß des Ammoniaks das Kupferoxyd auszuziehen vermag. Berzelius.

C. *Schwefelsaures Aluminium-Kupferoxyd.* $9CuO,2Al^2O^3,3SO^3,21H^2O$. — Natürlich als *Cyanotrichit* in kurzhaarförmigen smalteblauen Krystallen. Analyse: Percy (*Phil. Mag.* [3] 36, 103; *J. B.* 1850, 758).

D. *Fluoraluminiumkupfer.* CuF^2,Al^2F^6. — Blaß blaugrüne [wasserhaltende?] Nadeln, sehr langsam, aber völlig in Wasser löslich. Berzelius.

Kupfer und Zirkonium.

A. *Zirkonerde-Kupferoxyd.* — Bei der Fällung eines mit Kupferoxydsalz gemischten Zirkonerdesalzes durch überschüssiges Ammoniak reißt die Zirkonerde Kupferoxyd nieder, nicht durch Ammoniak ausziehbar, und bildet damit einen himmelblauen, nach dem Glühen smaragdgrünen Niederschlag. In noch feuchtem Zustande tritt er an kohlens. Ammoniak einen Theil des Kupferoxyds ab, läßt sich aber nicht völlig entfärben. Oxal- oder Essigsäure vermögen das Kupferoxyd nicht abzuscheiden. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 195).

B. *Fluorzirkoniumkupfer.* — a. $2CuF^2,ZrF^4,12H^2O$. — Bildet sich auf Zusatz von kohlens. Kupferoxyd und Flußsäure zu der Lösung von b. Leicht in kaltem Wasser löslich. Die Lösung trübt sich beim Kochen, scheidet Fluorkupfer [Kupferoxyfluorid?] ab und liefert dann Krystalle von b. Monoklinisch, von kurz prismatischem Habitus nach der Hauptaxe. In ihrer Zone liegen ∞P, ∞P∞. Die meisten Krystalle zeigen außerdem nur noch 0P. Seltener noch das Klinodoma P$\grave{\infty}$ und die Hemipyramide $^1/_2$P. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *79°10'; 0P : ∞P = 99°47'; 0P : $^1/_2$P = 47°5'; ∞P : P$\grave{\infty}$ = 136°42'; $^1/_2$P : $^1/_2$P (klinodiagonale Polkante) = 110°7'; 0P : ∞P∞ = *105°28'; 0P : P$\grave{\infty}$ = *125°10'; ∞P∞ : P = 104°58'. Beobachtung und Rechnung weichen bis zu $^1/_2$° ab. Das Salz ist isomorph mit dem analogen Zink- und Nickelsalz, denen indeß MARIGNAC wegen der bequemeren Deutung ihrer Zwillinge eine andere Aufstellung giebt. — b. $3CuF^2,2ZrF^4,16H^2O$. — Bildet sich beim Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in einer sauren Lösung von Fluorzirkonium. Monoklinisch, von tafelförmigem Habitus nach 0P. In der Zone der Hauptaxe: ∞P, ∞P∞, ∞P$\grave{\infty}$; in derjenigen der Orthodiagonale: 0P, ∞P∞, 2P∞. Außerdem das Klinodoma P$\grave{\infty}$, die Hemipyramiden P, $^1/_2$P, —P und 2P2, letzteres in der Zone P, ∞P∞, —P, P$\grave{\infty}$. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *85°38'; 0P : —P = 126°10'; 0P : ∞P = 91°12'; 0P : P = 55°26'; 0P : $^1/_2$P = 35°33'; 0P : ∞P∞ = *91°46'; 0P : 2P∞ = *63°49'; 0P : P$\grave{\infty}$ = 134°38'; —P : —P (klinodiagonale Polkante) = 107°22'; P : P (ebenso) = 105°40'; $^1/_2$P : $^1/_2$P (ebenso) = 129°30'; ∞P∞ : 2P2 = 143°33'; 2P∞ : P = 138°43'; 2P2 : 2P2 = 129°26'. MARIGNAC. — Läßt bei langem Rösten im Mittel 52,44 Proc. Zirkonerde und Kupferoxyd (Rechn. 52,30). Löst sich in Wasser und krystallisirt unverändert aus der Lösung. Aus mit überschüssigem Fluorzirkonium versetzter Lösung erhält man beim Abdampfen dicke Krystalle von b und gleichzeitig blaßblaue Krystallkrusten, in Wasser fast unlöslich, wahrscheinlich von Fluorzirkonium mit etwas Kupfersalz imprägnirt. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 60, 296; *J. B.* 1860, 134).

	a.		MARIGNAC.		b.		MARIGNAC. Mittel.
2 Cu	127	21,71	21,86	3 Cu	190,5	20,61	20,34
Zr	90	15,39	15,56	2 Zr	180	19,47	19,85
8 F	152	25,98		14 F	266	28,77	28,84
12 H^2O	216	36,92		16 H^2O	288	31,15	
$2CuF^2,ZrF^4,12H^2O$	585	100,00		$3CuF^2,2ZrF^4,16H^2O$	924,5	100,00	

Kupfer und Silicium.

A. *Siliciumkupfer.* — Das Silicium läßt sich vor dem Löthrohr mit Kupfer zu einem ductilen Korn zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren ein Skelett von Kieselerde läßt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220). — Durch heftiges Weißglühen des Kupfers mit Kieselerde und Kohlenpulver erhält man eine etwas kohlenstoffhaltende Verbindung, die sich in Salpetersäure ganz auflöst; die Auflösung giebt beim Abdampfen 5 Proc. Kieselerde. BERZELIUS (*Gilb.* 36, 100). — Eine Legirung von

Kupfer mit 12 Proc. Silicium bildet sich beim Zusammenschmelzen von 3 Th. Fluorsiliciumkalium, 1 Natrium und 1 Kupferfeile in einer Temperatur, bei welcher das Metall sich mit einer leichtflüssigen Schlacke bedeckt. Die Legirung ist sehr hart, brüchig und weiß wie Wismuth, schmelzbarer als Silber. Eine damit dargestellte Legirung mit 4,8 Proc. Silicium ist schön hellbronzefarbig, von gleicher Schmelzbarkeit wie gewöhnliche Bronze, härter als diese, etwas weicher als Eisen, sehr dehnbar, in Drathform mindestens von der Festigkeit des Eisens, bearbeitbar wie letzteres. Mit dem Gehalt an Silicium in den Kupferlegirungen nimmt die Härte zu, die Dehnbarkeit ab. Diese Legirungen sind homogen. Deville u. Caron (*Compt. rend.* 45, 163; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 435; *J. B.* 1857, 161; 1863, 202). — Kupfer mit 2,5 Proc. Silicium ist kaum von reinem Kupfer zu unterscheiden, nur wenig heller; mit 5 Proc. ist es gelblich und hat noch einige Structur; mit 10 bis 12 Proc. ist es schön goldgelb, wenig härter als reines Kupfer; mit 20 bis 30 Proc. grau, spröde und sehr hart; mit 50 Proc. stahlhart, zerspringt aber beim schwächsten Hammerschlage. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *J. B.* 1864, 208).

B. *Kieselsaures Kupferoxyd.* — a. CuO,SiO^2,H^2O. *Dioptas.* — Hexagonal, rhomboedrisch-tetartoedrisch, jedoch lange nur für hemiedrisch gehalten. Nimmt man das Spaltungsrhomboeder (R = 125°54′) als Grundgestalt, so erscheinen die Krystalle als Combination von $\infty P2$ (ziemlich ausgedehnt) mit einer auf die abwechselnden Kanten aufgesetzten Zuspitzung durch $-2R$ = 95°28′. Die Krümmung der Flächen $-2R$ erklärt sich dadurch, daß noch zwei halbe Scalenoeder vorkommen. Das eine $-2R^{7/6}$ sollte die Combinationskanten von $-2R$ und $\infty P2$ abstumpfen, kommt aber nur so vor, daß entweder nur die linken oder rechten (oberen) Kanten dies Schicksal erleiden. Das die Polkanten von $-2R$ zuschärfende Scalenoeder $-\frac{12}{7}R^{10/9}$ erscheint in gleicher Weise nur mit halber Flächenzahl. Das ist das Wesen rhomboedrischer Tetartoedrie. Credner (*Jahrb. Miner.* 1839, 401). Kokscharow (*Petersb. Akad. Bull.* 9, 240). Durchsichtig, smaragdgrün, glasglänzend. Spec. Gew. 3,28 bis 3,35, Härte 5. — b. $CuO,SiO^2,2H^2O$. *Chrysokoll.* — Kryptokrystallisch, nierenförmig, kugelig, traubig. Blaugrün bis türkisgrün. Spec. Gew. 2 bis 2,34, Härte 2 bis 4.

	a.		Hess.	Lührs.		b.		Kobell.
CuO	79,5	50,47	48,89	50,27	CuO	79,5	45,30	40,00
SiO	60	38,10	36,60	38,65	SiO	60	34,19	36,54
H^2O	18	11,43	12,29	10,81	2 H^2O	36	20,51	20,20
		FeO	2,00		Gangart und Eisenoxyd			3,10
$Cu.O^2.SiO,H^2O$	157,5	100,00	99,78	99,73	$Cu.O^2.SiO,2H^2O$	175,5	100,00	99,84

Zu Lührs' Analyse (in meinem Laboratorium ausgeführt) wurde der gepulverte Dioptas neben Vitriolöl getrocknet, das Mineral verlor dann bei 100° noch 0,52, bei 300 bis 310° im Luftstrom noch 2,46 Proc., den Rest des Wassers beim Rothglühen. Kr.

Hess (*Pogg.* 16, 360). Andere Analysen von Dioptas: Vauquelin (*Gmelin's Handb.*, 4. Aufl., 3, 435), Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] 10, 485). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 402. — v. Kobell (*Pogg.* 18, 254). Diese und andere Analysen von Chrysokoll auch bei Dana, 403.

c. *Vierfach.* — Das in Wasser gelöste Wasserglas giebt mit Kupferoxydsalzen einen grünblauen Niederschlag, der seine Farbe auch in der Siedhitze behält. Fuchs. Natronwasserglas fällt das salpeters. Kupferoxyd reichlicher, als ätzendes Natron. Walcker.

C. *Fluorsilicium-Kupferfluorür.* Cu^2F^2,SiF^4. — Kupferroth, dem Kupferfluorür ähnlich. Verhält sich wie dieses beim Aussetzen im feuchten Zustande an die Luft. Schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt unter Kochen Fluorsilicium. Berzelius (*Pogg.* 1, 199). — Der Kupferkessel bedeckt sich bei Darstellung (1) von D, b mit einer dünnen, rothen, festhaftenden Rinde, wohl von C. Stolba.

D. *Fluorsilicium-Kupferfluorid.* — a. $CuF^2,SiF^4,4H^2O$. — Krystallisirt bei etwa 50°. — Monoklinisch, isomorph mit der entsprechenden Kupferfluorzinnverbindung, deren Krystallform für die Deutung dieser Krystalle maßgebend ist. Das Hemiorthodoma $P\infty$ giebt den Krystallen ihren tafelförmigen Habitus. Außerdem treten auf das Klinopinakoid, das Prisma ∞P und das Klinodoma $P\grave{\infty}$. Ist $\infty P\grave{\infty}$ ein wenig mehr als gewöhnlich ausgebildet, so er-

scheinen die Krystalle als rectanguläre Prismen mit einer vierflächigen auf die Kanten aufgesetzten Zuspitzung (∞P, P$\bar{\infty}$). Die Winkel nicht genau meßbar. — Läßt beim Glühen 32,67 Proc. Oxyfluorid. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 264; *J. B.* 1859, 108).

			MARIGNAC.
Cu	63,5	22,88	23,08
Si	28	10,09	
6 F	114	41,08	
4 H^2O	72	25,95	
$CuF^2,SiF^4,4H^2O$	277,5	100,00	

b. $CuF^2,SiF^4,6H^2O$. — 1. Krystallisirt aus der Lösung von Kupferoxyd in Fluorsiliciumwasserstoffsäure bei freiwilligem Verdunsten, BERZELIUS, bei 10 bis 22°, STOLBA (*J. pr. Chem.* 102, 7; *J. B.* 1867, 299), oder wenn man die ziemlich conc. Lösung erkältet. MARIGNAC. STOLBA erhitzt Kieselflußsäure im Kupferkessel, fügt kohlens. Kupferoxyd in Antheilen hinzu, filtrirt die etwas eingedampfte Lösung von abgeschiedener Kieselsäure, verdampft das Filtrat fast zur Trockne, wäscht die Krystallmasse mit wenig Wasser, löst in Wasser und verdunstet in Platinschalen oder in mit Paraffin ausgegossenen Glas- oder Porzellangefäßen im Exsiccator. — 2. Man verdünnt Fluorsiliciumweingeist (durch Einleiten von Fluorkiesel in 98-procentigem Weingeist bereitet) mit 3 bis 4 Maß absolutem Weingeist, trägt aus Kupfervitriollösung gefälltes schwarzes Kupferoxydhydrat in Antheilen ein, läßt das sich allmählich bildende Fluorsiliciumkupfer absitzen und wäscht einige Male mit Weingeist. — Bei größerem Ueberschuß von Kupferoxyd bildet sich gleichzeitig ein in Wasser unlösliches grünes basisches Salz. Im Großen kann man den Fluorsiliciumweingeist mit 10 Maß Wasser verdünnen, fein geriebenen und zuvor mit Salpetersäure oxydirten Kupferhammerschlag einschütten und unter öfterem Umschütteln mehrere Wochen stehen lassen. Dabei bleibt die erzeugte Kieselsäure fast ganz beim Kupferoxyd. KNOP u. WOLF (*Chem. Centr.* 1861, 898; *J. B.* 1861, 207). — 3. Man kocht 1 At. Fluorsiliciumbarium mit 1 At. Kupfervitriollösung, fügt nach $^1/_4$-stündigem Kochen noch etwas Fluorsiliciumbarium hinzu (weil der schwefels. Baryt stets einige Proc. von letzterem Salz mit niederreißt) und verfährt mit dem Filtrat nach (1). STOLBA. — Blaue durchsichtige Rhomboeder und sechsseitige Säulen. BERZELIUS. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 263; *J. B.* 1859, 108) beobachtete ∞P2, auf dessen abwechselnden Kanten R = 125°30′ eine Zuspitzung bildet. —2R erscheint in Form von kleinen Rhomben, in dem jede seiner Flächen zweimal mit je einem R und einem ∞P2 in einer Zone liegt. STOLBA bemerkt, daß von den 6 Prismenflächen entweder drei abwechselnde größer sind, oder zwei parallele die Krystalle tafelartig erscheinen lassen. Größere Krystalle sind schön tiefblau und schließen keine Mutterlauge ein. STOLBA. Spec. Gew. 2,1576 bei 19°, gegen Wasser von derselben Temperatur als Einheit, STOLBA, 2,207. H. TOPSÖE. Die Krystalle verwittern an der Luft, BERZELIUS, MARIGNAC, unter Verlust von 2 At. Wasser, indem sie hellblau und undurchsichtig werden. BERZELIUS. Sie verwittern sehr rasch an trockner Luft, werden aber an feuchter Luft eben so schnell naß und zerfließen endlich völlig. STOLBA. — Anhaltend (über 24 Stunden) auf 100° erhitzt, verliert das Salz allmählich bis 14,5 Proc. Wasser; bei 125° in 4 Stunden 56,3 Proc. Wasser und Fluorsilicium; der Rückstand löst sich nicht mehr vollständig. STOLBA. Bei starkem Glühen bleiben 29,25 Proc. Rückstand (wahrscheinlich Oxyfluorid). MARIGNAC. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS. Bei 17° löst sich 1 Th. Salz in 0,428 Wasser; bei 20° löst sich 1 Th. Salz in 17,5 bis 17,9 Th. Weingeist von 62 Gewichtsproc., in 150 von 85 Proc. und in 617 von 92 Proc.

Ueber das spec. Gew. der Lösungen s. STOLBA (*a. a. O.*). Aus der gesättigten Lösung in schwachem Weingeist scheidet sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von überschüssigem Salz oder von stärkerem Weingeist ein schweres blaues Oel, Fluorsiliciumkupfer, Wasser und Weingeist in wechselnden Verhältnissen haltend. Durch größeren Zusatz von starkem Weingeist entsteht beim Schütteln ein lichtblaues wasserärmeres Salz (gef. 32,23 Proc. Wasser; Rechn. für $2(CuF^2,SiF^4),11H^2O$ = 32,84). — Die gesättigte Lösung des ursprünglichen Salzes staubt während des Verdampfens im Wasserbade fortwährend Salz aus. Selbst die sehr conc. Lösung greift erst beim Eintrocknen das Glas an. STOLBA. Zink oder Eisen scheiden zuerst Kupfer aus der Lösung, dann aber tritt Wasserstoffentwicklung ein, auf Zersetzung des Fluorsiliciums deutend. KNOP u. WOLF.

			MARIGNAC.	STOLBA. Mittel.
Cu	63,5	20,26	20,17	19,68
Si	28	8,93		32,30
4 F	76	24,24		
2 F	38	12,12		
6 H^2O	108	34,45		35,90
$CuF^2,SiF^6,6H^2O$	313,5	100,00		

BERZELIUS nimmt 7, STOLBA $6^1/_2$ At. Wasser im Salze an.

c. Wird Fluorsiliciumweingeist mit 8 Maß Wasser verdünnt, auf 50 bis 60° erwärmt und dann gefälltes schwarzes Kupferoxyd eingetragen, so lange letzteres sich löst, so giebt die filtrirte Lösung mit essigs. Baryt einen von Fluorsiliciumbarium ganz verschiedenen Niederschlag. Wendet man statt Kupferoxydhydrat Kupferoxydulhydrat an, so erhält man dieselbe Lösung unter Abscheidung von metallischem Kupfer. W. KNOP (*Chem. Centr.* 1861, 583 u. 903; *J. B.* 1861, 839).

E. *Kieselsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Der sehr basische grüne Niederschlag, den Wasserglas in Kupferoxydlösungen erzeugt, färbt sich unter Ammoniak blau, während sich ein großer Theil des Kupferoxyds löst. Der blaue Rückstand ist ein fast geschmackloses, amorphes, wasserfreies Pulver, in Ammoniakgas neben Aetzkalk zu trocknen. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 123, 38; *J. B.* 1862, 203).

			SCHIFF.
3 NH^3	34	14,56	15,0
CuO	79,5	34,05	
2 SiO^2	120	51,39	51,7
$2NH^3,CuO,2SiO^2$	233,5	100,00	

Das Kupferoxydul bildet mit den Glasflüssen bald blutrothe, durchsichtige, bald braunrothe, undurchsichtige Massen; das Kupferoxyd ertheilt ihnen, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verringern, eine blaue oder grünblaue Farbe.

Kupfer und Titan.

A. *Fluortitankupfer.* — Lange, blaß blaugrüne (sehr glänzende, MARIGNAC) Nadeln, BERZELIUS, oder Tafeln. MARIGNAC. Monoklinisch und isomorph mit den entsprechenden Fluorzinn- und Fluorsilicium-Verbindungen, bald der einen, bald der anderen dieser im Habitus gleichend. Combinationen von ∞P, $\infty P\grave{\infty}$, $-P\infty$, $P\grave{\infty}$. Die Winkel variiren. Verliert bei 100° kein Wasser. MARIGNAC. — In reinem Wasser unter theilweiser Zersetzung, in säurehaltigem vollständig und leicht löslich. BERZELIUS.

			MARIGNAC (Mittel).
Cu	63,5	21,20	20,90
Ti	50	16,70	16,45
6 F	114	38,06	38,80
4 H^2O	72	24,04	
$CuF^2,TiF^4,4H^2O$	299,5	100,00	

B. *Fluortitankupfer mit Fluorammonium.* — Aus der Lösung von A erhält man durch Zusatz von etwas Fluorammonium und freiwilliges oder Verdunsten bei gelinder Wärme quadratische Krystalle. Oft trübt sich die Lösung unter Abscheidung von etwas Fluorkupfer, was durch einige Tropfen Flußsäure verhindert werden kann. Tetragonal, nach der Hauptaxe prismatisch. Meist nur ∞P, 0P; außerdem noch P, P∞, 2P∞, doch kommen an keinem Krystall diese sämmtlichen Formen gleichzeitig vor. — P = 107°32′ (Polkante); 0P : P∞ = *151°42′; 0P : 2P∞ = 133°2′; 0P : P = 123°17′; ∞P : P = 146°43′. Beobachtung und Rechnung differiren bis zu 7′. — Verwittert an der Luft; verliert beim Erwärmen sogleich Wasser. Vollständig in kaltem Wasser löslich. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 267; *J. B.* 1859, 109).

			MARIGNAC (Mittel).
NH^4	18	5,35	4,74
Cu	63,5	18,87	18,51
Ti	50	14,86	14,70
7 F	133	39,52	39,42
4 H^2O	72	21,40	
$NH^4F,CuF^2,TiF^4,4H^2O$	336,5	100,00	

C. *Fluortitankupfer mit Fluorkalium.* — Wird wegen großer Schwerlöslichkeit des blättrigen Fluortitankaliums nur in geringer Menge erhalten. — Schön blaue Krystalle, dem Salz B vollständig gleichend, doch findet sich bei C nur das reine quadratische Prisma mit Endflächen ohne Modificationen. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
K	39	10,91	9,96
Cu	63,5	17,76	18,54
Ti	50	13,99	14,00
7 F	133	37,20	
4 H^2O	72	20,14	
$KF,CuF^2,TiF^4,4H^2O$	357,5	100,00	

Kupfer und Tantal.

Fluortantalkupfer. — Wie Fluortantalzink (III, 53). Gewöhnlich nur als krystallische Masse zu erhalten. Nur ein Mal wurden beim Sinken der Lufttemperatur von 25 auf 15° in 24 Stunden aus der gesättigten Lösung schöne blaue Krystalle gebildet, anscheinend rhombische Prismen, durch vier Flächen zugespitzt, aber allzu zerfließlich, um meßbar zu sein. Löst sich leicht in Wasser, kaum nach dem Trocknen bei 100°, wobei ein Theil des Wassers und Flußsäure fortgehen. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 274; *J. B.* 1866, 204).

			MARIGNAC.
Cu	63,5	14,10	14,01
Ta	182	40,40	40,84
7 F	133	29,52	
4 H^2O	72	15,98	
$CuF^2,TaF^5,4H^2O$	450,5	100,00	

Kupfer und Niob.

Fluoroxyniob-Fluorkupfer. — Wie das Zinksalz (III, 53). — Schön blaue und sehr glänzende Krystalle, die jedoch leicht feucht werden. Sie krystallisiren erst aus der syrupdicken Flüssigkeit und verlieren bei 100°

nicht an Gewicht. — Monoklinisch, von pyramidalem Habitus. Es herrschen vor P und —P; außerdem 0P, ∞P und ∞P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *106°50'; —P : 0P = *142°20'; 0P : ∞P = *100°40'; 0P : P = 47°25'; —P : —P (klinodiagonale Polkante) = 136°30'; P : P (ebenso) = 126°57'. Beobachtung und Rechnung differiren bis 17'. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 42; *J. B.* 1865, 206).

			MARIGNAC.
Cu	63,5	18,65	18,45
Nb	94	27,61	27,28
O	16	4,70	
5 F	95	27,90	
4 H^2O	72	21,14	
$CuF^2,NbOF^3,4H^2O$	340,5	100,00	

Kupfer und Wolfram.

A. *Wolframkupfer.* — Bräunlich kupferroth, porös, ziemlich dehnbar. DE LUYART. — Kupfer legirt sich mit Wolfram nur bei gleichzeitiger Reduction beider Metalle. Die Legirungen sind so schwer schmelzbar, daß bei Zusatz von mehr als 10 Proc. Wolfram kein Regulus mehr entsteht. BERNOULLI (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153). Vergl. PERCY (*Chem. Gaz.* 1848, 349; *J. B.* 1847 u. 1848, 406).

B. *Wolframsaures Kupferoxyduloxyd.* — a. Durch Zusammenschmelzen von 2 Th. wolframs. Natron, 3 Kupferchlorür und 4 Kochsalz und Ausziehen mit Salpetersäure erhält man weiße, durchscheinende, quadratische Prismen und gelbbraune, oft auf ersteren aufgewachsene Krystalle. H. SCHULTZE (*Ann. Pharm.* 126, 56; *J. B.* 1863, 216). — b. Man schmelzt 1 At. wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd mit 1 At. wolframs. Natron zusammen. Beim Ausziehen der braunrothen Schmelze mit Wasser bleibt ein hell braunrothes, unter dem Mikroskop fast ganz homogenes krystallisches Pulver, leicht durch Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung oxydirbar. ZETTNOW (*Pogg.* 130, 255; *J. B.* 1867, 220).

			ZETTNOW.
4 Cu	254	25,45	25,00
3 O	48	4,81	5,24
3 WO^3	696	69,74	
$2Cu.O^2.WO^2,Cu^2.O^2.WO^2$	998	100,00	

C. *Wolframsaures Kupferoxyd.* — a. *Neutrales.* — Kupfersalze fällen aus neutralem wolframs. Kali ein hellgrünes Pulver, welches beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers gelbbraun wird, beim Rothglühen schmilzt und beim Erkalten zu einer chokoladebraunen Krystallmasse erstarrt, in deren Höhlungen sich Krystalldrusen finden, welche unter dem Mikroskop durchsichtige, dunkel weingelbe, sechsseitige Säulen zeigen. Das ungeglühte Salz löst sich nicht in Wasser, geht aber bei längerem Auswaschen durchs Filter. Es löst sich in Phosphorsäure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Oxalsäure. ANTHON.

Geglüht.			ANTHON.
CuO	79,5	25,2	25,84
WO^3	232	74,8	74,16
$Cu.O^2.WO^2$	311,5	100,0	100,00

Lufttrocken.			ANTHON.
CuO	79,5	22,88	23
WO^3	232	66,76	66
2 H^2O	36	10,36	11
$Cu.O^2.WO^2,2H^2O$	347,5	100,00	100

b. *Saures.* — Der mit zweifach-wolframs. Alkali erhaltene hellgrüne Niederschlag wird beim Glühen unter Wasserverlust braun, schmilzt etwas, erhält blumenkohlartige Auswüchse und färbt sich endlich dunkel bleigrau.

Ungeglüht schwillt er in Salpetersäure gallertartig auf, ohne sich zu lösen. Er löst sich in Ammoniak. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 346).

	Geglüht.		ANTHON.
CuO	79,5	14,63	13,64
2 WO^3	464	85,37	86,36
$CuO,2WO^3$	543,5	100,00	100,00

	Lufttrocken.		ANTHON.
CuO	79,5	12,92	12
2 WO^3	464	75,38	76
4 H^2O	72	11,70	12
$CuO,2WO^3,4H^2O$	615,5	100,00	100

D. *Metawolframsaures Kupferoxyd.* $CuO,4WO^3,11H^2O$. — Durch Zersetzung von metawolframs. Baryt mit Kupfervitriol. Wahrscheinlich monoklinische Blätter und Tafeln, die beim Trocknen und Glühen 16,44 Proc. Wasser (Rechn. 16,43) verlieren. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 317; *J. B.* 1861, 221).

E. *Dreifach-Schwefelwolframkupfer.* $Cu.S^2.WS^2$. — Leberbrauner, nach dem Sammeln dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

F. *Fluoroxywolframkupfer.* $CuF^2,WO^2F^2,4H^2O$. — Mit dem Fluortitankupfer (III, 692) vollständig isomorph. MARIGNAC (*Compt. rend.* 55, 888; *J. B.* 1862, 144).

G. *Wolframsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Wolframs. Kupferoxyd löst sich in Ammoniak zu einer stark ätzenden Flüssigkeit, die bei allmählichem Verdunsten schmutzigblaue krystallische Rinden absetzt. Weingeist fällt das Salz als amorphes Pulver. Das Wasser entweicht neben Schwefelsäure ohne Farbenveränderung des Salzes. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 123, 39; *J. B.* 1862, 202).

			SCHIFF.
CuO	79,5	21,87	21,88
WO^3	232	63,83	
2 NH^3	34	9,35	9,46 } 14,4
H^2O	18	4,95	4,84 } 14,4
$2NH^3,CuO,WO^3,H^2O$	363,5	100,00	

H. *Fluoroxywolframkupfer mit Fluorammonium.* $NH^4F,CuF^2,WO^2F^2,4H^2O$. — Isomorph mit Fluortitankupfer mit Fluorammonium (III, 692). MARIGNAC.

I. *Wolframsaurer Kupferoxyd-Kalk.* $Cu.O^2.WO^2,2Ca.O^2.WO^2$. — *Cuproscheelit.* — Körnig-krystallisch. Spaltbar nach einer Richtung. Härte 4,5 bis 5. Stark glasglänzend, pistaciengrün bis oliven- und lauchgrün. Hält 6,77 Proc. CuO, 10,95 CaO, 0,31 FeO, 79,69 WO^3, 1,40 H^2O (Rechn. 8,96, 12,62, 78,43). WHITNEY (*Proc. Cal. Akad.* 3, 287; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 606).

In *Scheelit* von Llamuco (Chile) fand DOMEYKO (*Ann. min.* [4] 3, 15) 3,30 Proc. CuO.

Kupfer und Molybdän.

A. *Molybdänkupfer.* — Blaß kupferroth; dehnbar, wenn das Molybdän nicht vorwiegt. HIELM.

B. *Molybdänsaures Kupferoxyd.* — Gelbgrüner, schwer in Wasser löslicher, durch Säuren und durch Alkalien zersetzbarer Niederschlag. BERZELIUS. — a. *Basisches.* — Man versetzt eine kochende Kupfervitriollösung mit einer conc. Lösung des molybdäns. Ammoniumoxyds: $2(NH^4)^2O,5MoO^3,3H^2O$, wobei sich rasch ein schweres, grünes, nicht krystallisches Pulver absetzt, sogleich auf einem Filter zu sammeln, weil es sonst durch andere basische Salze verunreinigt wird. Das Filtrat giebt noch von diesem Salz, jedoch schon mit einem anderen helleren vermischt. Beim ferneren Eindampfen erhält man das Doppelsalz E. — Verliert bei 100° ohne Farbenveränderung 6,52 Proc.

Wasser (3 At. = 6,48), bei höherer Temperatur das übrige Wasser und wird dunkel braunroth. Mit Wasser übergossen nimmt das wasserfreie Salz allmählich das Wasser wieder auf. STRUVE (*Petersb. Akad. Bull.* 12, 142; *J. B.* 1854, 350).

	Lufttrocken.		STRUVE.
4 CuO	318	37,86	38,88
3 MoO^3	432	51,44	49,96
5 H^2O	90	10,70	10,75
$4CuO,3MoO^3,5H^2O$	840	100,00	99,69

b. *Saures.* — α. $2CuO,6MoO^3,13H^2O$. — Man läßt Tropfen der nach β bereiteten Lösung schnell auf einer Glasplatte verdunsten. Gummiartig, hell grünblau, in kaltem Wasser leicht löslich. ULLIK. — β. $CuO,3MoO^3,9H^2O$. — Man kocht 1 At. kohlens. Kupferoxyd mit 4 At. Molybdänsäure und Wasser und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. — Feine, sehr hellblaue, zu seidenglänzenden Warzen vereinigte Nadeln, sehr schwer in kaltem, ungemein leicht in heißem Wasser löslich. ULLIK (*Wien. Akad. Ber.* 55, 2, 791; *J. B.* 1867, 229).

	α.		ULLIK.
2 CuO	159	12,65	12,65
6 MoO^3	864	68,73	
13 H^2O	234	18,62	18,72
$2CuO,6MoO^3,13H^2O$	1257	100,00	

	β.		ULLIK. Mittel.
CuO	79,5	11,88	11,75
3 MoO^3	432	64,14	
9 H^2O	162	24,06	24,61
$CuO,3MoO^3,9H^2O$	673,5	100,00	

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Kupfersulfid.* — Schwarzbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Kupfersulfid.* — Dunkelrother, sich beim Sammeln heller färbender Niederschlag. BERZELIUS.

E. *Molybdänsaures Ammonium-Kupferoxyd.* — 1. Scheidet sich aus der Mutterlauge von B, a beim Abdampfen, durch Auflösen in kochendem Wasser von beigemengtem saurem molybdäns. Ammoniumoxyd zu trennen. — 2. Man versetzt eine kalte Kupfervitriollösung mit überschüssigem molybdäns. Ammoniumoxyd: $2(NH^4)^2O,5MoO^3,3H^2O$, wobei sich ziemlich schnell ein weißblaues krystallisches Salz niederschlägt. Mikroskopische kleine Rhomben. Bei 100° entweichen 7,61 Proc. Wasser (4 At. = 7,11), bei 130° noch 7,67 Proc., in höherer Temperatur Ammoniak und Wasser; es bleibt eine gelbliche Masse, die bei heftigem Glühen schmilzt und dabei etwas Molybdänsäure verliert. — Schwer in kaltem, ohne Zersetzung in kochendem Wasser löslich. STRUVE.

	Lufttrocken.		STRUVE.
CuO	79,5	7,85	7,64
5 MoO^3	720	71,05	
$(NH^4)^2O$	52	5,13	21,84
9 H^2O	162	15,97	
$(NH^4)^2O,CuO,5MoO^3,9H^2O$	1013,5	100,00	

Kupfer und Vanadin.

A. *Vanadinsaures Kupferoxyd.* — a. *Einfach.* — Das wässrige Gemisch eines Kupfersalzes mit einfach-vanadins. Alkali giebt erst bei Weingeistzusatz einen Niederschlag, welcher gelb ist, sich in Wasser löst und bei dessen Verdunsten als eine dunkelgelbe amorphe Masse bleibt. — b. *Zweifach.* — Scheidet sich aus dem wässrigen Gemisch von Kupfervitriol und zweifach-vanadins. Kali allmählich als gelbe

krystallische Rinde. BERZELIUS. — c. Der *Volborthit* ist nach HESS (*J. pr. Chem.* 14, 52; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 611) gewässertes vanadins. Kupferoxyd. Kleine sechsseitige Tafeln von 3,55 spec. Gew. CREDNER. Härte 3 bis 3,5. Olivengrün bis citrongelb; perl- bis glasglänzend.

B. *Vanadinsaurer Kupferoxyd-Kalk.* — Natürlich als *Kalkvolborthit.* — Bald grüne perlglänzende dünne Tafeln von 3,495 spec. Gew.; bald graue feinkörnig-krystallische Masse von 3,86 spec. Gew., Härte 3,5. Analysen von CREDNER (*Pogg.* 74, 546; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 612).

Kupfer und Chrom.

A. *Chrom-Kupferoxyd.* — Man erhitzt das basisch-chroms. Kupferoxyd B, b zum Rothglühen und zieht den Rückstand wiederholt mit Salzsäure aus. Bläulichschwarz. Wird nicht durch Salzsäure angegriffen, wohl aber durch Schmelzen mit Salpeter. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 283).

			PERSOZ.	
CuO	79,5	34,28	33,44	33,39
Cr^2O^3	152,4	65,72	66,80	66,76
CuO,Cr^2O^3	231,9	100,00	100,24	100,15

B. *Chromsaures Kupferoxyd.* — a. *Ueberbasisch?* — Es scheint zweifelhaft, ob die grünen Niederschläge, welche aus Kupfervitriol, dichromsaurem Kali und Kreide, JUCH (*J. pr. Chem.* 29, 204), oder Ammoniak, LEYKAUF (*Das.* 22, 448) dargestellt und als grüne Farbe empfohlen wurden, überhaupt wesentlich Chromsäure enthalten. — b. *Basisch.* — 1. Normales chroms. Kali giebt mit neutralen Kupferoxydsalzen einen gelbbraunen, nach dem Trocknen kastanienbraunen Niederschlag, VAUQUELIN, von chroms. Kupferoxyd-Kali, GERHARDT, FREESE, welcher an kochendes Wasser viel dichroms. Kali abtritt. GMELIN. Daher erhält man durch Vermischen kochender Lösungen und wiederholtes Auskochen mit Wasser kalifreies basisch-chroms. Kupferoxyd. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 434). Man tropft die Kupfervitriollösung in das kochende sehr überschüssig bleibende chromsaure Salz; der gelblichbraune (chokoladebraune, MALAGUTI u. SARZEAU) Niederschlag ist nach wiederholtem Auskochen mit Wasser kali- und schwefelsäurefrei, aber hält bei gleichen Atomen von chroms. Kali und Kupfervitriol, oder bei noch mehr des letzteren Salzes Schwefelsäure. FREESE. — 2. Durch Behandeln von kohlens. Kupferoxyd mit nicht überschüssiger Chromsäure, BÖTTGER, von Kupferoxydhydrat, oder (durch Kochen von) Kupferoxyd mit wässrigem dichroms. Kali, FREESE, erhält man das Salz von gelbbrauner Farbe. BÖTTGER. Das kohlens. Kupferoxyd bräunt sich und entwickelt erst beim Erwärmen die Kohlensäure. Die Niederschläge sind wiederholt mit Wasser auszukochen; der mit Chromsäure dargestellte ist schwefelsäurehaltig, falls diese Säure die Chromsäure verunreinigte, der mit dichroms. Kali erhaltene ist kalifrei. FREESE (*Pogg.* 140, 87). — Auch durch Kochen der Lösung von chroms. Kupferoxyd-Ammoniak, DRÖGE, beim Behandeln der eingetrockneten Lösung von Kupferoxydhydrat in Chromsäure mit Wasser, FREESE, wird dasselbe Salz erhalten. Es fällt gleichzeitig mit schwefels. Baryt nieder, wenn man chroms. Baryt (nicht, wenn man chroms. Bleioxyd) mit Kupfervitriol 3 Tage bei 30 bis 35° digerirt, und läßt sich dem Niederschlage durch Ammoniak entziehen, durch Neutralisiren mit Salpetersäure wieder aus der Lösung fällen; auch giebt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, welche auf 3 At. CrO^3 2 At. CuO hält, beim Neutralisiren mit Ammoniak einen dunkelbraunen Niederschlag desselben Salzes. VIEFHAUS (*J. pr. Chem.* 88, 431; *J. B.* 1863, 277). Also ist die Zersetzung $7(CuO,SO^3) + 7(BaO,CrO^3) = 3CuO,CrO^3 + 4CuO,6CrO^3$. S. M. J. — Verliert bei etwa 260° sein Wasser. Das wasserfreie Salz ist dunkelbraun, fast schwarz, verhält sich gegen

Säuren wie das wasserhaltige und nimmt erst bei längerem Stehen neben Wasser die beiden At. Wasser wieder auf. Freese. Verliert bei 170° kein Wasser, bei Rothgluth 17,02 Proc. Sauerstoff und Wasser (Rechn. 16,2), oder 7,9 Proc. Sauerstoff, 9,6 Proc. Wasser (Rechn. 6,41 u. 9,61). Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 283). — Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und mit grüner Farbe in Ammoniak. Malaguti u. Sarzeau. Kali oder Natron entziehen dem Salze alle Chromsäure, in der Kälte blaues Oxydhydrat, in der Hitze schwarzes Oxyd abscheidend. Böttger. — Phosphor bildet beim Kochen mit chroms. Kupferoxyd [mit diesem Salz?] Kupfer, Phosphorkupfer und phosphors. Chromoxyd; die grüne saure Lösung hält phosphorige Säure, Phosphorsäure und phosphors. Chromoxyd. Slater (*Chem. Gaz.* 1853, 329; *J. B.* 1853, 322).

			Malaguti u. Sarzeau (1).	Persoz. (1) Mittel.	Freese. (1)	(2)	(2)	(2)
3 CuO	238,5	63,65	62,51	63,65	63,55	63,47	63,49	63,51
CrO^3	100,2	26,74	20,31	26,71	27,24	27,26	26,62	26,20
2 H^2O	36	9,61		9,60	9,47			SO^3 0,75
$3CuO,CrO^3,2H^2O$	374,7	100,00		99,96	100,26			

Malaguti u. Sarzeau gaben, da sie den ganzen, zu 17,2 Proc. gefundenen Glühverlust für Wasser nahmen, die Formel $4CuO,CrO^3,5H^2O$. Persoz und später Freese stellten obige Zusammensetzung fest.

c. *Neutrales?* — Dichroms. Kali fällt die Kupferoxydsalze nicht. Moser. — Grüne, mit Kupfervitriol isomorphe Krystalle von 2,262 spec. Gew., 33,5 Proc. Wasser haltend, welche Kopp (*Ann. Pharm.* 42, 98) aus der Lösung von Kupferoxydhydrat in wässriger Chromsäure erhielt, werden nach Gmelin und Anderen nur bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten, und waren daher wohl Kupfervitriol, womit auch der Wassergehalt und das spec. Gew. (III, 631) stimmen.

d. *Saures.* — Die durch Zersetzung von chroms. Baryt mit Kupfervitriollösung nach b entstehende Lösung, welche auf 2 At. CuO 3 At. CrO^3 hält, trocknet zu einer dunklen amorphen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig löst. Viefhaus. — Die Lösung von Kupferoxydhydrat in wässriger (schwefelsäurehaltiger) Chromsäure liefert zuerst grüne Krystalle; die davon abgegossene Lauge ist schwefelsäurefrei und liefert neben Vitriolöl sehr schöne 2 bis 3 mm. lange braunschwarze Krystalle, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Dröge (*Ann. Pharm.* 101, 39; *J. B.* 1857, 248). Freese erhielt so eine warzenförmige Masse, die sich mit Wasser unter Abscheidung von b zersetzte. — Verliert bei 100° alles Wasser, zersetzt sich beim Glühen. An der Luft zerfließlich, sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist und Ammoniak, in letzterem mit grüner Farbe löslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung bildet sich viel Salz b. Dröge.

			Dröge (Mittel).
CuO	79,5	25,16	25,31
2 CrO^3	200,4	63,44	63,80
2 H^2O	36	11,40	10,89
$CuO,2CrO^3,2H^2O$	315,9	100,00	100,00

C. *Chromsaures und schwefelsaures Kupferoxyd.* — Kochende Kupfervitriollösung färbt sich beim Eintropfen von normalem chroms. Kali grün und scheidet bei weiterem Zusatz braune Niederschläge ab, welche viel schwefels. Salz, zuweilen mehr als chroms. halten, aber stets, wie B, b, auf 3 At. CuO 1 At. Säure. Freese.

D. *Chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — 1. Chroms. Kupferoxyd (wahrscheinlich Salz B, b) liefert mit wässrigem Ammoniak eine schön dun-

kelgrüne Lösung, die sich am Licht nicht entfärbt und sowohl beim Abdampfen wie bei behutsamem Säurezusatz wieder chroms. Kupferoxyd liefert. VUAFLART (*J. Pharm.* 10, 607). Die grüne Lösung setzt mit Weingeist überschichtet chroms. Kupferoxyd-Ammoniak als dunkelgrünes Pulver ab, mit Weingeist zu waschen. BÖTTGER (*Beitr.* 2, 77). — MALAGUTI u. SARZEAU rühren Salz B, b mit Wasser zum Brei an und sättigen mit Ammoniakgas, wobei unter Wärmeentwicklung eine schön grüne, klare Lösung entsteht. Diese setzt, längere Zeit einige Grade unter 0° erkältet, dunkelgrüne, rhombische, oft 1 bis 2 cm. lange Nadeln ab; nach einander mit Ammoniak, Weingeist und Aether zu waschen. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Erkalten Kupferoxyd-Ammoniak (III, 653). — 2. Aus der Lösung von E in heißem kohlens. oder reinem Ammoniak scheiden sich nach dem Erkalten stark glänzende, grüne, ins Goldgelbe spielende Prismen ab. A. KNOP. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, BÖTTGER; verliert an der Luft bald fast alles Ammoniak. — In einer Röhre erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Verpuffung; jedes sich ablösende Theilchen giebt einen Funken und entwickelt dabei Wasser und Ammoniak. — Durch Wasser wird es in unlösliches basisch-chroms. Kupferoxyd und ein basisch-chroms. Kupferoxyd-Ammoniak zersetzt, welches letztere sich mit smaragdgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich noch basisch-chromsaures Kupferoxyd ab, Ammoniak entweicht und dichromsaures Ammoniak bleibt gelöst. MALAGUTI u. SARZEAU. Nach BÖTTGER zerfällt es mit heißem Wasser in sich lösendes chroms. Ammoniak und in ein hellgrünes basisches Doppelsalz.

			MALAGUTI u. SARZEAU. Mittel.
10 NH^3	170	26,36	26,15
3 CuO	238,5	36,99	36,35
2 CrO^3	200,4	31,08	32,12
2 H^2O	36	5,57	
$10NH^3,3CuO,2CrO^3,2H^2O$	644,9	100,00	

E. *Chromsaures Kupferoxyd-Kali.* — 1. Man übergießt frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von dichroms. Kali, oder vermischt eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einem Ueberschuß von dichroms. Kali und setzt allmählich Kalilauge hinzu. A. KNOP (*Ann. Pharm.* 70, 52). — 2. Der Niederschlag, welchen neutrales chroms. Kali in kalter Kupfervitriollösung erzeugt. GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, 57). FREESE (*Pogg.* 140, 242). — Nach (1) anfangs heller, wird dann allmählich dunkler und stellt ein hellbraunes, aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver dar, welches in der Glühhitze Wasser und Sauerstoff verliert unter Hinterlassung von Kupferoxyd, Chromoxyd und neutralem chroms. Kali, durch Wasser theilweise ausziehbar. KNOP. Nach (2) braun, GERHARDT, gelblichbraun. FREESE. — Nach KNOP in Wasser fast unlöslich, nach FREESE etwas mit gelber Farbe löslich. Kochendes Wasser zieht dichromsaures Kali aus und läßt basisches Salz B, b. GERHARDT. FREESE. Löst sich in reinem und kohlensaurem Ammoniak mit tiefgrüner Farbe. KNOP. Vergl. D.

			KNOP (1).	FREESE (2).
K^2O	94	14,05	13,86	13,64
3 CuO	238,5	35,65	36,62	35,63
3 CrO^3	300,6	44,92	43,83	43,82
2 H^2O	36	5,38		5,08
			SO^3	1,23
$K^2O,3CuO,3CrO^3,2H^2O$	669,1	100,00		99,40

A. KNOP nimmt 3 At. H^2O im Salze an.

Kupfer und Uran.

A. *Uran-Kupferoxyd.* $CuO,2U^2O^3$. — Durch Schmelzen von B mit kohlens. Natron erhält man phosphors. Natron und nach dem Ausziehen mit Wasser das aventurinähnliche krystallische Urankupferoxyd. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 451).

B. *Phosphorsaures Uran-Kupferoxyd.* — Natürlich als *Torbernit (Kupferuranit).* — Man vermischt wässriges salpetersaures Uranoxyd mit einer Lösung von kohlens. Kupferoxyd in Phosphorsäure. Allmählich, besonders beim Erwärmen auf 50 bis 60°, setzen sich blaßgrüne Blättchen ab. — Verändert sich nicht durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, jedoch scheint das Salz nachher etwas weniger Wasser zu halten (14,5 Proc. statt 16,5). Auch bei überschüssigem salpetersaurem Uranoxyd bildet sich dieselbe Verbindung. Beim Schmelzen mit kohlens. Natron entsteht A. DEBRAY. — Der Torbernit ist tetragonal, nach der Basis tafelförmig. Außerdem P, $^1/_3$P, ∞P, P∞, ∞P∞ u. a. P = 142°8' (Mittelkante); $^1/_3$P = 88°22' (Mittelkante); P∞ = 128°14' (Mittelkante). So KOKSCHAROW (*Miner. Rußlands,* St. Petersburg 1856, Nr. 35). HESSENBERG (*Min. Notizen* 6, 41) giebt P = 142°44'. Spaltbarkeit höchst vollkommen nach der Basis. Spec. Gew. 3,4 bis 3,6; Härte 2 bis 2,5. Smaragd- und grasgrün, bisweilen ziemlich variirend. Durchsichtig bis halbdurchscheinend. Analysen: PHILLIPS (*Ann. Phil.* [2] 5, 57), BERZELIUS (*Berz. J. B.* 4, 146), WERTHER (*J. pr. Chem.* 43, 334), PISANI (*Compt. rend.* 52, 817), CHURCH (*Chem. News* 12, 183). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 586.

			DEBRAY. Mittel.	BERZELIUS. Cornwall.
CuO	79,5	8,44	8,1	8,44
2 U^2O^3	576	61,18	60,5	61,29
P^2O^5	142	15,08		15,57
8 H^2O	144	15,30	16,6	15,05
$CuO,2U^2O^3,P^2O^5,8H^2O$	941,5	100,00		100,00

C. *Schwefelsaures Uranoxyduloxyd-Kupferoxyd.* $CuO,2UO,2U^2O^3,3SO^3,4H^2O$. — *Johannit (Uranvitriol).* Monoklinisch. ∞P = 69°; 0P : ∞P∞ = 85°40'. Die Krystalle sollen Aehnlichkeit mit Trona haben, bei welcher übrigens kein Prisma angegeben wird. Spaltbar nach ∞P. Spec. Gew. 3,19; Härte 2 bis 2,5. Glasglänzend, smaragdgrün, durchsichtig bis durchscheinend. Löslich in Wasser. Analyse: LINDACKER (*Vogl's Gangverhältn. u. Mineralreichth. Joachimsthals,* Teplitz 1857, 95; *J. B.* 1857, 693).

D. *Schwefelsaures Uranoxyd-Kupferoxyd.* $CuO,3U^2O^3,3SO^3,12H^2O$. — *Kupferhaltiger Zippeit.* — Schwefelgelbe zarte Nadeln oder spießige Rosetten oder warzige Krusten. Analyse: LINDACKER *(a. a. O.).*

E. *Kohlensaurer Uranoxydul-Kupferoxyd-Kalk.* $2UO,3CuO,2CaO,5CO^2,14H^2O$. — *Voglit.* — Kleine perlglänzende, smaragd- bis lebhaft grasgrüne rhombische Krystallblättchen mit Winkeln von annähernd 100 und 80°. Dichromatisch. Analyse: LINDACKER (*Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst.* 4, 221; *J. B.* 1853, 849).

F. *Schwefelsaurer Uranoxyduloxyd-Kupferoxyd-Kalk.* $UO,U^2O^3,CuO,2CaO,3SO^3,18H^2O$. — *Uranochalcit.* — Gras- bis apfelgrüne kleinkörnige Krusten oder Drusen von feinen Nadeln. Härte 2 bis 2,5. Analyse: LINDACKER (*Vogl's Gangverhältn. u. Mineralreichth. Joachimsthals,* Teplitz 1857, 95; *J. B.* 1857, 694).

Kupfer und Mangan.

A. *Kupfermangan.* — Röthlichweiß, sehr streckbar; läuft nach längerer Zeit grün an. BERGMAN. — Durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Kupferhammerschlag mit 1 Th. geglühtem Braunstein und so viel Kohle, als zur

Reduction nöthig, im Graphittiegel erhält man bei 6- bis 8-stündigem starkem Glühen im Windofen und schließlich, um einen Regulus zu erhalten, im Gebläseofen Legirungen mit 10 bis 30 Proc. Mangan. v. GERSDORFF u. JAWORSKY (nach SCHRÖTTER's Mittheilung in *Wien. Akad. Ber.* 63, 453). Aehnlich verfuhren SCHRÖTTER (*a. a. O.*) und ALLEN (*Chem. News* 22, 194; *Chem. Centr.* 1870, 772). Nach dem Letzteren bleiben 10 Proc. Mangan unreducirt oder gehen in die Schlacke; die Abnutzung des Graphittiegels und der Kohlenverbrauch ist bedeutend. — Die Legirung, welche 80 Proc. Kupfer und 18 Mangan hält, wird selbst beim Kochen nur wenig angegriffen von Schwefelsäure, die mit 2 Maß Wasser verdünnt ist. Auch Salzsäure wirkt wenig darauf; Salpetersäure löst mit Leichtigkeit, Quecksilber greift nur langsam an. SCHRÖTTER. — Mangankupfer läßt sich wie Manganeisen (III, 415) darstellen, ist leicht schmelzbar, hart, zähe, fest und dehnbar; läßt sich zu dünnem Blech auswalzen und zu feinem Drath ausziehen, ohne zu brechen oder zu reißen. PRIEGER. — Eine Legirung aus 75 Proc. Kupfer und 25 Mangan ist in der Wärme sehr hart und brüchig, nach dem Erkalten zwar auch noch hart, läßt sich aber leicht walzen und ist sehr elastisch. Eine Legirung mit 5 bis 30 Proc. [3?] Mangan läßt sich hämmern und ziehen und ist beträchtlich zäher als Kupfer. ALLEN. — Die Legirungen mit 3 bis 20 Proc. Mangan sind sämmtlich der Bronze ähnlich und wie diese hart, klingend, leicht schmelzbar. Die Legirung mit 15 Proc. Mangan ist grau, sehr hart, brüchig, fließt leicht, scheint an der Luft unveränderlich. Die Legirung mit 12 Proc. Mangan ist noch spröde, sehr hart, auf der frischen Drehfläche grau, wird aber bald messinggelb. Die Legirungen mit 3 bis 8 Proc. Mangan sind ductil. Es scheint, daß Mangan das Kupfer geschmeidig macht, da sie sich so dünn wie Messing auswalzen lassen. VALENCIENNES (*Compt. rend.* 70, 607; *Chem. Centr.* 1870, 243).

B. *Manganhyperoxyd-Kupferoxyd.* — Der *Lampadit* ist erdig, von 3,1 bis 3,2 spec. Gew., schwarz, hält neben vielen anderen Basen auch 4,8 bis 16,9 Proc. CuO. Analysen: KERSTEN (*Schw.* 66, 1), RAMMELSBERG (*Pogg.* 54, 546), BÖTTGER (*Das.*). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 181. — Der von Schlackenwalde liefert beim Glühen Wasser, aber keinen Sauerstoff. KERSTEN.

C. *Uebermangansaures Kupferoxyd.* — Zerfließlich. MITSCHERLICH.

D. *Schwefelsaures Manganoxydul-Kupferoxyd.* — Durch Auflösen von schwefels. Manganoxydul in einer gesättigten Kupfervitriollösung oder umgekehrt erhält man bei etwa 20° schön blaue krystallische Krusten, im ersteren Fall überwiegend Kupfervitriol, in letzterem überwiegend schwefels. Manganoxydul haltend. Die ersteren halten etwa $5Cu.O^2.SO^2,2Mn.O^2.SO^2,35H^2O$ (gef. 24,48 Proc. CuO, 8,80 MnO, 28 SO^3, 38 H^2O); die letzteren etwa $2Cu.O^2.SO^2,3Mn.O^2.SO^2,25H^2O$ (gef. 14,20 Proc. CuO, 19,98 MnO, 28,12 SO^3, 37,8 H^2O). SCHÄUFFELE (*Rev. scientif. industr.* [4] 1, 137; *J. B.* 1852, 340). — Die aus einer Lösung von gleichen Atomen Kupfervitriol und schwefels. Manganoxydul anschießenden Krystalle haben immer die triklinische Form der einfachen Salze, die anfangs sich absetzenden halten aber Kupfer-, die zuletzt erscheinenden Mangansalz in größerer Menge. RAMMELSBERG (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 14). — Nach WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 91, 293; *J. B.* 1854, 15) beträgt in den gemischten Kupfer-Manganvitriolen von Kupfervitriolform das Manganoxydul höchstens $^1/_{12}$ vom Gewicht des Kupferoxyds.

E. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd.* — Schön lichtblaue, große rhombische Tafeln und Säulen, die bei 160 bis 170° sämmtliches Wasser verlieren. — a. $2(NH^4)^2.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 13,15 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,0 MnO, 10,03 CuO, 40,52 SO^3, 27,31 H^2O (Rechn. 13,16; 8,98; 10,06; 40,48; 27,32). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 60; *Chem. Centr.* 1855, 308).

b. $2K^2O^2.SO^2,MnO^2.SO^2,CuO^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 21,54 Proc. K^2O, 8,12 MnO 9,06 CuO, 36,61 SO^3, 24,67 H^2O (Rechn. 21,50; 8,12; 9,09; 36,59; 24,70). Vohl.

F. *Schwefels. Kupferoxyd-Manganoxydul-Magnesia-Kali.* $3K^2O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,Mn.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,18H^2O$. — Aus den berechneten Mengen der einzelnen Salze durch freiwilliges Verdunsten. Schön hellblaue Tafeln und Säulen, die bei 150° sämmtliches Wasser verlieren. Gef. 22,12 Proc. K^2O, 3,18 MgO, 5,56 MnO, 6,04 CuO, 37,59 SO^3, 25,5 H^2O (Rechn. 22,09; 3,13; 5,56; 6,23; 37,60; 25,39). Vohl. — Es giebt ein entsprechendes Ammoniumsalz. Vohl.

Kupfer und Arsen.

A. *Arsenkupfer.* — Durch 0,15 Proc. Arsen wird das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. Karsten. — a. $Cu^{18}As^2$. — Der *Whitneyit* ist derb oder sehr feinkörnig-krystallisch, hämmerbar, von 8,25 bis 8,64 spec. Gew. Härte 3,5. Blaßröthlich oder graulichweiß, läuft gelblich-bronzefarben bis bräunlichschwarz an. Hält gewöhnlich Spuren von Silber. Analysen: Genth (*Sill. Am. J.* [2] 27, 400; 23, 191; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 38), Forbes (*Phil. Mag.* [4] 20, 423).

b. $Cu^{12}As^2$. — Der *Algodonit* ist gewöhnlich derb, metallglänzend, stahlgrau bis silberweiß, läuft an der Luft an. Spec. Gew. 7,62, Härte 4. Hält gewöhnlich Spuren von Silber. Analysen: Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 289), Genth (*Sill. Am. J.* [2] 23, 192). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 37.

c. Cu^6As^2. — Der *Domeykit* ist nierenförmig oder derb, metallglänzend, zinnweiß bis stahlgrau und läuft ebenfalls an der Luft an. Spec. Gew. 7 bis 7,5, Härte 3 bis 3,5. Hält bis 3,87 Proc. S, Spuren von Eisen oder Silber. Analysen: Domeyko (*Ann. min.* [4] 3, 5), Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 289), Forbes (*Quart. Journ. Geol. Soc.* 17, 44), Genth (*Sill. Am. J.* [2] 23, 193), Rammelsberg (*Pogg.* 71, 305), Blythe (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 213). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 36. Vergl. auch d.

d. Cu^5As^2. — Der nach Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 244) aus salzsaurer Arsenlösung durch metallisches Kupfer abgeschiedene graue Niederschlag hält immer 32 Proc. Arsen auf 68 Kupfer (Rechn. 32,09 u. 67,91). Verliert durch andauerndes Glühen in Wasserstoff Arsen, wobei Cu^6As^2 bleibt. Lippert (*J. pr. Chem.* 81, 168; *J. B.* 1860, 968).

e. Cu^4As^2. — 100 Th. Kupferfeile mit gleichviel Arsen erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 158,5 Th. geschmolzenes Arsenkupfer (Rechn. 159,6), welches weißgrau, spröde und feinkörnig ist. Gehlen. Eine ähnliche Legirung, zum Theil *Weißkupfer* oder *weißer Tombak* genannt, erhält man durch Glühen von Kupfer mit arseniger Säure und schwarzem Fluß.

f. Cu^3As^2. — 1. Man leitet über trocknes Kupferchlorid Arsenwasserstoffgas, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt: $3CuCl^2 + 2AsH^3 = Cu^3As^2 + 6HCl$. — 2. Man leitet Arsenwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung: $3Cu.O^2.SO^2 + 2AsH^3 = Cu^3As^2 + 3H^2.O^2.SO^2$. Kane (*Pogg.* 44, 471). — Der Niederschlag ist schwarz. Dumas. — Leitet man Arsenwasserstoffgas über trocknes schwefels. Kupferoxyd, so wird es reichlich unter starker Entwicklung von Wärme und Wasser absorbirt. Wasser zieht Schwefelsäure aus und läßt Arsenkupfer. Kane.

B. *Arsenigsaures Kupferoxyd.* — Glühendes Kupferoxyd absorbirt den Dampf der arsenigen Säure nicht. Gmelin. — a. $CuH.O^3.As$. — *Scheele's* oder *schwedisches Grün.* — Durch Vermischen von arsenigs. Kali mit einem aufgelösten Kupfersalze oder der wässrigen Säure mit Kupferoxyd-Ammoniak oder (nach Bloxam) mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak. Zu der heißen wässrigen Lösung von 32 Th. Kupfervitriol fügt Scheele die heiße und filtrirte Lösung von 32 Th. Potasche und 11 arseniger Säure. — Zeisiggrüner Niederschlag. — Entwickelt in der Hitze arsenige Säure und Wasser und läßt Kupfer-

oxyd. PROUST (*N. Gehl.* 3, 432). Der braune Rückstand ist ein Gemenge von Arsenkupfer und und arsens. Kupferoxyd, welches letztere sich durch verdünnte Salpetersäure ausziehen läßt. SIMON (*Pogg.* 40, 440). — Löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe und zerfällt dann, schneller beim Erhitzen, in arsens. [und arsenigs.] Kali und in Kupferoxydul. VAUQUELIN (*J. Pharm.* 9, 230). BONNET (*Pogg.* 37, 300). Löst sich in Ammoniak ohne Farbe, wahrscheinlich als Arsensäure und Kupferoxydul. BERZELIUS (*Lehrb.*) Verwandelt sich beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure in Oxydul. A. VOGEL. — Der aus Kupfervitriol durch eine verdünnte Lösung von $K^2O,2As^2O^3,2H^2O$ gefällte Niederschlag hält bei 100° getrocknet $CuH.O^3.As$ mit beigemengter arseniger Säure, dasselbe Salz wird aus dem sauren Filtrat, nachdem es mit mehr Kupfervitriol versetzt ist, beim Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. — Der durch $2Na^2O,3As^2O^3$ erzeugte Niederschlag hält 2,35 At. CuO auf 1 At. As^2O^3 und 0,92 At. H^2O. Ebenso scheint *Scheele's Grün* zusammengesetzt. — Das aus wässriger arseniger Säure und schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak gefällte Salz ist lufttrocken $2CuO,As^2O^3$ mit 2,89 At. Wasser, bei 100° getrocknet $CuH.O^3.As$. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 281; *J. B.* 1862, 160).

b. *Saures.* — Die Lösung des kohlens. Kupferoxyds in überschüssiger wässriger arseniger Säure wird weder durch Säure, noch durch Alkali gefällt, und läßt beim Abdampfen ein gelbgrünes Salz. BERZELIUS.

C. *Arsensaures Kupferoxyd.* — a. $8CuO,As^2O^5,12H^2O$. — Der *Chalkophyllit* krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch. Den Combinationen giebt vorherrschendes 0R einen tafelartigen Habitus. — R = 69°48′; 0R : R = 108°44′. Außerdem 2R, —$^1/_2$R und ∞R. $^1/_2$R = 88°46′. Spaltbar sehr vollkommen nach 0R. Spec. Gew. 2,4 bis 2,66, Härte 2. Smaragd- bis spangrün, nach CHURCH (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 1062) sehr hygroskopisch. Glasglänzend, auf der basischen Endfläche perlglänzend, durchsichtig bis durchscheinend. Hält gewöhnlich kleine Mengen Thonerde und Phosphorsäure. Analysen: CHENEVIX (*Phil. Trans.* 1801, 201), HERMANN (*J. pr. Chem.* 33, 294), DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] 13, 404). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 571.

b. $6CuO,As^2O^5,3H^2O$. — Der *Klinoklasit* ist monoklinisch, die Krystalle vorwaltend nach der Hauptaxe ausgedehnt. Außerdem 0P, —P∞, ∞P∞ und $^3/_2$P∞. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 56°; 0P : 3P∞ = 99°30′; 0P : —P∞ = 123°48′. Spaltbar höchst vollkommen nach der Basis. — Auch derb oder nierenförmig. Spec. Gew. 4,19 bis 4,36, Härte 2,5 bis 3. Glas- bis harzglänzend; innerlich dunkel spangrün, äußerlich schwärzlich blaugrün; halbdurchscheinend. Hält gewöhnlich kleine Mengen Phosphorsäure und Eisenoxyd. Analysen: DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] 13, 404), RAMMELSBERG (*Dessen Handwörterb.* 2. Suppl., 78). Auch bei *Dana* 570.

c. $5CuO,As^2O^5$. — *α.* $5CuO,As^2O^5,2H^2O$. — Der *Erinit* bildet schön smaragdgrüne, schwach harzglänzende, halbdurchscheinende, fast opake krystallische Warzen von 4,04 spec. Gew., Härte 4,5 bis 5. Analyse: TURNER (*Ann. Phil.* [2] 4, 154; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 569). — *β.* $5CuO,As^2O^5,5H^2O$. — Der *Cornwallit* ist amorph, smaragd- bis dunkel spangrün. Spec. Gew. 4,16, Härte 4,5. LERCH (*Rammelsberg's Handwörterb. d. Mineralchemie*, Leipzig 1860, 377; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 569). — *γ.* $5CuO,As^2O^5,9H^2O$. — Der *Tirolit* ist rhombisch. Es scheinen Combinationen von 0P, ∞P, ∞P$\breve{\infty}$ zu sein. Spaltbar vollkommen nach 0P. Gewöhnlich nierenförmig, derb. Spec. Gew. 3,02 bis 3,1, Härte 1 bis 2. Blaß apfel- bis spangrün, durchscheinend bis halbdurchscheinend; glasglänzend, 0P perlglänzend. Analyse: v. KOBELL (*Pogg.* 18, 253; *Dana's Syst.* 570); über CHURCH's Tirolit s. Kupfer und Calcium (III, 686).

d. $4CuO,As^2O^5$. — *α.* $4CuO,As^2O^5,H^2O$. Natürlich als *Olivenit.* — Man erhitzt das Salz $Cu^3.O^6.(AsO)^2,4H^2O$ mit Wasser auf 200° oder besser mit einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd auf wenig über 100° und erhält so olivengrüne Krystalle von der Form des Olivenits. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 423, 443; *J. B.* 1860, 72). — Der Olivenit krystallisirt rhombisch.

Auf der durch ∞P und die beiden Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ gebildeten Säule bilden die beiden Domen P$\breve{\infty}$ und P$\bar{\infty}$ eine vierflächige Zuspitzung. — ∞P : ∞P = 92°30′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 110°50′; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ = 124°35′. Auch nadel-, trauben- und nierenförmig, so wie faserig und körnig. Isomorph mit Libethenit (III, 614). Spaltbar in Spuren nach ∞P und P$\breve{\infty}$. Spec. Gew. 4,1 bis 4,4, Härte 3. Olivengrün bis leberbraun, diamant- bis glasglänzend, halbdurchsichtig bis opak. Hält bis 5,96 Proc. Phosphorsäure. Analysen: v. Kobell (*Pogg.* 18, 249), Richardson (*Thomson, Outlines of Miner.*, London 1836, 1, 614), Thomson (*Das.* 615), Hermann (*J. pr. Chem.* 33, 291), Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] 13, 404). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 564.

			Debray.	Damour. Cornwall.
4 CuO	318	56,18	55,9	56,86
As^2O^5	230	40,64		34,87
H^2O	18	3,18	4,0	3,72
			P^2O^5	3,43
$H.O.Cu^2.O^3.AsO$	566	100,00		98,88

β. $4CuO,As^2O^5,7H^2O$. — Der *Euchroit* krystallisirt rhombisch mit kurzprismatischem Habitus nach der Brachydiagonale. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P, ∞P$\breve{2}$ u. a. Außerdem 0P und P$\breve{\infty}$. — ∞P : ∞P = 117°20′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 87°52′; ∞P$\breve{2}$: ∞P$\breve{2}$ = 101°12′. Spaltbar unvollkommen nach ∞P und P$\breve{\infty}$. Spec. Gew. 3,39, Härte 3,5 bis 4. Hell smaragd- oder lauchgrün, durchsichtig bis durchscheinend; glasglänzend. Analysen: Turner (*Edinb. Phil. J.* 4, 301), Kühn (*Ann. Pharm.* 51, 128), Wöhler (*das.* 285). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 566.

e. *Gesättigt.* — *α.* $3CuO,As^2O^5,4H^2O$. — Durch Einwirkung von salpeters. Kupferoxyd auf arsens. Kalk bei 50 bis 60°. Blau, amorph; wird beim Erhitzen mit Wasser oder gelöstem salpeters. Kupferoxyd zu d, *α*. Debray. — *β.* $3CuO,As^2O^5,5H^2O$. — Der *Trichalcit* bildet seidenglänzende, spangrüne, radial gruppirte Nadeln. Härte 2,5. Analyse: Hermann (*J. pr. Chem.* 73, 212; *Dana's Syst.* 562).

	α.		Debray.
3 CuO	238,5	44,13	43,0
As^2O^5	230	42,56	
4 H^2O	72	13,31	14,8
$Cu^3.O^6.(AsO)^2,4H^2O$	540,5	100,00	

Hat vielleicht dieselbe Zusammensetzung wie e, *β* (Rechn. 42,61 Proc. CuO und 16,11 H^2O).

f. $^5/_6$-*gesättigt.* — Man fällt ein Kupferoxydsalz mit etwas mehr als zur Fällung hinreichendem $^2/_3$-gesättigt-arsens. Ammoniumoxyd, wodurch ein fast ammoniakfreier Niederschlag erhalten wird. Salkowski. Schon Mitscherlich bemerkte, daß hierbei die Flüssigkeit sauer wird, was Salkowski bestätigt, aber hielt den Niederschlag für gesättigt-arsens. Salz. Fällt man mit dem entsprechenden arsensauren Natron, so ist das Filtrat nicht sauer, der Niederschlag aber natronhaltig und auch durch wiederholtes Glühen und Auskochen mit Wasser nicht ohne gleichzeitigen Verlust an Arsensäure vom Natron zu befreien. Salkowski. — Schön hellblauer Niederschlag, nach dem Glühen mattgrün. Verliert, bei 130° getrocknet, beim Glühen 5,98 Proc. Wasser (3 At. = 5,92). Salkowski (*J. pr. Chem.* 104, 166; *J. B.* 1868, 234). Schmilzt in stärkerer Hitze zur olivengrünen Masse ohne zersetzt zu werden, außer in Berührung mit Kohle. Proust. Liefert vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Kupferkorn. Simon. Löst sich in wässriger schwefliger Säure ohne Oxydulbildung. A. Vogel.

	Geglüht.		Salkowski. Mittel.
5 CuO	397,5	46,36	46,98
2 As^2O^5	460	53,64	52,69
$5CuO,2As^2O^5$	857,5	100,00	99,67

Das durch arsens. Natron gefällte Salz hält bei 130° 6 Proc. Wasser und nach dem Glühen 44,04 Proc. CuO, 52,65 As^2O^5, 4,43 Na^2O. Salkowski.

Der Niederschlag, welchen freie Arsensäure in essigs. Kupferoxyd erzeugt, und das bei Einwirkung der wässrigen Arsensäure auf Kupfer an der Luft entstehende bläulichweiße Pulver sind beide nicht untersucht.

Als CHENEVIX salpeters. Kupferoxyd mit arsens. Ammoniak versetzte, die Flüssigkeit vom Niederschlage trennte und nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischte, erhielt Er blaue rhomboedrische Krystalle.

g. *Zweidrittel-gesättigt.* — Man verdampft bei 70° die saure Lösung des kohlens. Kupferoxyds in wässriger Arsensäure. — Sehr blaßblaue perlglänzende Blättchen. DEBRAY.

			DEBRAY.
2 CuO	159	35,89	36,8
As^2O^5	230	51,92	
3 H^2O	54	12,19	12,5
$CuH.O^3.AsO,H^2O$	443	100,00	

D. *Arsenkupfersulfür.* $3Cu^2S,2As^2S^3$. — Der *Binnit* krystallisirt tesseral. Beobachtet sind ∞O∞, ∞O, 2O2, O, $O^3/_2$ und bisweilen 6O6. Spec. Gew. 4,48, Härte 4,5. Metallglänzend, an frischen Bruchflächen schwarz. Die Analyse von UHRLAUB (*Pogg.* 94, 117; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 90) entspricht obiger Formel, die von STOCKAR-ESCHER (*Kenngott, Uebers. d. Resultate min. Forsch.* 1856 u. 1857, 174; *Dana a. a. O.*) der Formel des Enargits (s. F).

E. *Arsensulfür-Kupfersulfid.* — a. $12CuS,As^2S^3$. — Bleibt als rothbraune Masse ungelöst zurück, wenn man zu der warmen Lösung des Schwefelarsenkaliums, K.S.AsS, Kupferoxydhydrat hinzufügt, so lange dieses seine Farbe verändert, wobei arsenigsaures Kali und b in Lösung bleiben. BERZELIUS. Vergl. Arsen und Kalium. — b. $Cu^3.S^6.As^2$. — Wird aus der bei a erhaltenen hyazinthrothen Lösung durch Salzsäure in hellbraunen Flocken gefällt, während in der Flüssigkeit Chlorkalium und Arsenchlorür gelöst bleiben. — c. $Cu^2.S^4.As^2S$. — Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit dem entsprechenden Schwefelarsennatrium. Schwarzbrauner Niederschlag, durch den Strich metallischgrau werdend. Giebt bei der Destillation zuerst Schwefel, dann Operment und läßt eine halbgeschmolzene, aufgeblähte, metallischgraue Masse, vielleicht Arsenkupfersulfür. BERZELIUS.

F. *Arsensulfid-Kupfersulfür.* $Cu^6.S^6.(AsS)^2$. — Der *Enargit* krystallisirt rhombisch. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P = 97°53', ∞P$\bar{\infty}$ und ∞P$\breve{\infty}$; außerdem treten auf die Makrodomen 2P$\bar{\infty}$, P$\bar{\infty}$, $^1/_2$P$\bar{\infty}$, das Brachydoma P$\breve{\infty}$, die Pyramiden P und $^1/_2$P, sowie das basische Pinakoid, letzteres stark entwickelt. — 0P : P$\breve{\infty}$ = 136°37'; 0P : $^1/_2$P$\bar{\infty}$ 154°43'; 0P : 2P$\bar{\infty}$ = 117°53'; 0P : P$\breve{\infty}$ = 140°20'; 0P : P = 128°35'. DAUBER (*Pogg.* 92, 237). Spaltbar vollkommen nach ∞P, deutlich nach P$\bar{\infty}$ und P$\breve{\infty}$, undeutlich nach 0P. Auch stenglig und derb. Spec. Gew. 4,36 bis 4,45. Metallglänzend, grau bis eisenschwarz. Hält gewöhnlich kleine Mengen Antimon und Eisen, auch Spuren Silber, Selen, Tellur und Zink. Analysen: PLATTNER (*Pogg.* 80, 383), FIELD (*Sill. Am. J.* [2] 27, 52), v. KOBELL (*Münch. Akad. Ber.* 1, 161), TAYLOR (*Proc. Acad. Philad.* 1857, 168), GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 420), LUTHE u. RAMMELSBERG (*Zeitschr. d. geol. Ges.* 18, 241), BURTON (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 108, daselbst auch die übrigen Analysen). Vergl. D.

G. *Arsenkupfersulfid.* $Cu^2.S^4.As^2S^3$. — Das in Wasser gelöste Natriumarsensulfid giebt mit Kupferoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Diese Verbindung fällt auch nieder, wenn man durch saure Lösungen, welche Arsensäure und Kupferoxyd halten, Schwefelwasserstoff leitet; ist die Arsensäure im Ueberschuß vorhanden, so fällt zuerst das braune Schwefelsalz nieder, hierauf gelbes Fünffach-Schwefelarsen. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 29). Bei der Behandlung eines solchen Niederschlags mit Schwefelammonium löst sich nicht nur das Schwefelarsen, sondern durch Vermittlung desselben auch ein

großer Theil des Schwefelkupfers. Anthon (*Repert.* 76, 125). Sehr verdünntes Ammoniak zieht nur das Schwefelarsen aus; concentrirteres färbt sich durch Aufnahme von etwas Schwefelkupfer braun. Gmelin.

H. *Arsensaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Frisch gefälltes arsens. Kupferoxyd ($CuH.O^3.AsO$; wie dargestellt?) in Ammoniak gelöst, läßt beim Verdunsten neben Kalk ein hellblaues Pulver. Dasselbe ist wasserfrei und luftbeständig. Mit Wasser in Berührung quillt es auf und verwandelt sich in gewässertes Salz. Beim Erwärmen dieses letzteren entweichen zuerst ein Theil des Wassers und das Ammoniak; in höherer Temperatur zerfällt der Rückstand in Kupferoxyd, Wasser, arsenige Säure und Sauerstoff. Bei 30° neben Schwefelsäure verliert das Salz 7,2 Proc. Wasser (2 At. = 7,04). Schiff (*Ann. Pharm.* 123, 42; *J. B.* 1862, 203).

			Schiff.	
4 NH^3	68	13,31	13,3	16,1
H^2O	18	3,52		
2 CuO	159	31,12	31,1	
As^2O^5	230	45,01		
2 H^2O	36	7,04	7,2	
$4NH^3,2CuO,As^2O^5,3H^2O$	511	100,00		

Kupfer und Antimon.

A. *Antimonkupfer.* — Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Antimon, wobei sich keine Feuerentwicklung einstellt, oder mit Schwefelantimon, wobei sich zugleich Schwefelkupfer erzeugt. — 0,15 Proc. Antimon machen das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. Karsten. — Die violette Farbe ist kaum bemerkbar bei der Legirung $CuSb^2$; sie nimmt mit der Kupfermenge zu, so daß die Legirung Cu^4Sb^2 schon tief violett ist. Keine von diesen Legirungen verliert Antimon beim Schmelzen im verschlossenen Tiegel, aber fein gepulvert im Wasserstoffstrome erhitzt oder auf Kohle vor dem Löthrohr geben sie dasselbe ab. Salzsäure greift sie nur oberflächlich an, Salpetersäure löst das Kupfer und oxydirt das Antimon. Christofle (*Combinais. de l'antimoine avec les métaux,* Göttingen 1863, 16). — a. $CuSb^2$. — Bildet in den Hohlräumen der geschmolzenen Legirung treppenförmig geordnete Rhomboeder von etwa 98°. Spec. Gew. 6,825. Nimmt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome allmählich verschiedene Farben an und wird schließlich wieder fast farblos. Christofle. — b. Cu^2Sb^2. — Zeigt an der Oberfläche dicke Nadeln. Spec. Gew. 7,119, Christofle; 7,99. Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120). — c. Cu^3Sb^2. — Weit feinkörniger als a und b. Spec. Gew. 7,387. — d. Cu^4Sb^2. — Wie c. Spec. Gew. 7,463. Christofle.

B. *Antimonoxyd-Kupferoxydul* (oder *-Kupferoxyd?*) — *Kupferglimmer der Hüttenleute.* — Findet sich in dem aus antimonhaltenden Erzen dargestellten Garkupfer und ertheilt ihm mehr Kalt- als Rothbruch. Bleibt beim Auflösen eines solchen Kupfers in kalter oder schwach erwärmter Salpetersäure in regelmäßig sechsseitigen, goldgelben, durchscheinenden, höchst feinen Blättchen zurück. Dieselben werden bei jedesmaligem Erhitzen braun und undurchsichtig. Sie schmelzen im Gebläse zu einem schwarzbraunen Gase; mit Borax bilden sie unter schwachem Aufschäumen ein gelbbraunes Glas, welches durch Salpeter grünblau wird. Von den Säuren wirkt conc. Salzsäure am vollständigsten lösend. Hausmann u. Stromeyer (*Schw.* 19, 241). Auch von Sandberger (*Jahrb. d. nassau. f. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 751) beobachtet. Vergl. Nickelkupferglimmer (III, 736).

					Nach
				STROMEYER.	Abzug d. Uebrigen.
3 Cu^2O	420	59,5		50,50	57,68
Sb^2O^3	292	40,5		37,05	42,32
			PbO	4,05	
			Ag^2O	0,16	
			Fe^2O^3	0,07	
			SiO^2 u. As^2O^3	1,58	
$Cu^6.O^6.Sb^2$	721	100,0		93,41	100,00

Der große Verlust bei der Analyse macht es mit Rücksicht auf den Nickelkupferglimmer wahrscheinlich, daß statt 50,50 Proc. Cu^2O 56,15 CuO zu berechnen sind, wodurch das Gesammtergebniß sich auf 99,06 erhöht. Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile bleiben dann 60,25 Proc. CuO, 39,75 Sb^2O^3 (Rechn. für $Cu^3.O^6.Sb^2$ = 60,73 und 39,27). S. M. J.

C. *Antimonoxyd-Kupferoxyd.* — Blaß grasgrün, wird durch Erhitzen pistaciengrün, erglimmt und wird weiß, in Wasser unlöslich. BERZELIUS.

D. *Antimonsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen von Kupfervitriol mit antimonsaurem Kali. Blaßgrünes Krystallmehl, welches beim Trocknen blaugrün, bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von 19,5 Proc. Wasser grünschwarz und beim Glühen unter Erglimmen grünweiß wird, worauf es weder von Säuren, noch von Alkalien auf nassem Wege angreifbar ist. Auf der Kohle erhitzt, reducirt es sich leicht unter schwacher Verpuffung zu blaßrothem Antimonkupfer. In Wasser unlöslich. BERZELIUS.

E. *Antimonkupfersulfür.* $Cu^2.S^2.(SbS)^2$. — Der *Chalkostibit (Kupferantimonglanz)* krystallisirt rhombisch. Prismatisch nach der Hauptaxe. Es treten auf: ∞P = 101°, ∞P$\breve{2}$ = 138°12′, ∞P$\breve{\infty}$, oben nur 0P. Spaltbar vollkommen nach ∞P$\breve{\infty}$, weniger vollkommen nach 0P. Auch derb und eingesprengt in feinkörnigen Aggregaten. Spec. Gew. 4,75 bis 5,02, Härte 3 bis 4. Metallglänzend, blei- bis eisengrau. Hält kleine Mengen Eisen und Blei. Analysen: H. ROSE (*Pogg.* 35, 357), RICHTER (*Berg- u. hüttenmänn. Zeit.* 1857, Nr. 27). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 85.

F. *Antimonkupfersulfid.* — Man fügt zu der Lösung des Schlippeschen Salzes eine unzureichende Menge Kupfervitriol. Der Niederschlag entwickelt beim Erhitzen in der Retorte Schwefel und läßt 80,98 Proc. geschmolzenen Rückstand, wohl $3Cu^2S,2Sb^2S^3$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 226). — Wendet man bei der Fällung überschüssigen Kupfervitriol an, so erhält man in der Kälte einen Niederschlag von unbestimmten Verhältnissen, welcher aber beim Kochen des Gemisches, wie beim Blei (III, 288), völlig zu grünschwarzem $8CuS,Sb^2O^5$ wird. Dieser Körper tritt an Kalilauge die Antimonsäure ab, während Kupfersulfid bleibt. Er schmilzt in der Retorte bei schwacher Glühhitze völlig und liefert unter Entwicklung von schwefliger Säure und Verflüchtigung von Antimonoxyd eine schwarzgraue metallische Masse, welche $6Cu^2S,Sb^2S^3$ zu sein scheint. RAMMELSBERG. Die Zersetzung ist wohl: $3(8CuS,Sb^2O^5) = 2(6Cu^2S,Sb^2S^3) + Sb^2O^3 + 6SO^2$. GMELIN.

			RAMMELSBERG.
3 Cu	190,5	27,60	25,50
2 Sb	244	35,32	35,04
8 S	256	37,08	36,80
$Cu^3.S^6.(SbS)^2$	690,5	100,00	97,34

G. *Antimonsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* $4NH^3,2CuO,Sb^2O^5,4H^2O$. — Antimons. Kali fällt aus Kupfervitriollösung einen grünblauen Niederschlag, welcher durch Ammoniak, ohne sich zu lösen, in ein hellblaues sandiges, in Wasser unlösliches Pulver verwandelt wird, mit ammoniakhaltigem Wasser zu waschen und neben Schwefelsäure zu trocknen. Giebt beim Erhitzen 11,34 Proc. Wasser und 73,2 Proc. Rückstand (Rechn. 11,56 Proc. H^2O, 74,96 CuO und Sb^2O^4 oder 72,39 Proc. CuO und Sb^2O^3). SCHIFF (*Ann. Pharm.* 123, 39; *J. B.* 1862, 203).

H. *Antimonkupferkalium.* — Man röstet 4 Th. Weinstein bis 2 Th. übrig sind, und schmelzt diese mit 2 Th. Antimonpulver, 2 Kupferfeile und 1 Kohlenstaub zwei Stunden. — Die Legirung ist violett, von sehr blättrigem Bruche, wenig unter dem Hammer nachgebend und verdampfbar. — Kleine Stücke derselben bewegen sich auf Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 199).

Kupfer und Tellur.

A. *Tellurkupfer.* — Blaßroth. Berzelius. — a. CuTe. — Gefälltes Tellur, mit Kupfervitriollösung und schwefliger Säure gekocht, nimmt viel Kupfer auf und bildet ein schwarzes Pulver. Parkman. — b. Cu^2Te^3. — Gefälltes Tellur nimmt kein Kupfer auf aus kalten Lösungen von Kupfervitriol oder essigs. Kupferoxyd oder aus kochender Kupfervitriollösung; mit kochendem essigs. Kupferoxyd verwandelt es sich nach 4 bis 5 Stunden in ein schwarzes, fast ganz homogenes Pulver. Parkman (*Sill. Am. J.* [2] 33, 335; *J. B.* 1861, 128).

a.			Parkman.	b.			Parkman.
Cu	63,5	33,16	32,09	2 Cu	127	24,85	24,82
Te	128	66,84		3 Te	384	75,15	
CuTe	191,5	100,00		Cu^2Te^3	511	100,00	

B. *Tellurigsaures Kupferoxyd.* — Zeisiggrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der in der Hitze unter Wasserverlust schwarz wird, leicht schmilzt und beim Erkalten zu einer schwarzen Masse von grünbraunem Pulver erstarrt. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Verpuffung zu blaßrothem Tellurkupfer reducirt. Es läßt sich mit 1 At. Kupferoxyd zu einer schwarzen Masse zusammenschmelzen. Berzelius.

C. *Tellursaures Kupferoxyd.* — a. *Einfach.* — Voluminöser, schwach durchscheinender, seladongrüner Niederschlag. — b. *Zweifach.* — Der Niederschlag ist blasser grün. Berzelius.

D. *Schwefeltellurkupfer.* $3CuS,TeS^2$. — Brauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefel entwickelt und einen metallischgrauen Rückstand läßt. Berzelius.

Kupfer und Wismuth.

A. *Kupferwismuth.* — Die Verbindung erfolgt schon unter dem Schmelzpuncte des Kupfers. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 2 Wismuth dehnt sich erst ziemlich lange nach dem Erstarren aus. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 4 Wismuth treibt sogleich beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus, ist schön roth und großblättrig, hält aber zwischen den Blättern kleine Kugeln eingeschlossen. Marx (*Schw.* 58, 470). — Bei kleinen Mengen von Wismuth bleibt das Kupfer in der Kälte ductil; aber wird beim Schmieden bald so hart und spröde, daß es wieder geglüht werden muß, und schon bei 0,6 Proc. Wismuth erhält es beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse. Karsten. — Spec. Gew. von CuBi = 9,634. Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120).

B. *Kupfersulfür-Schwefelwismuth.* — a. $3Cu^2S,Bi^2S^3$. — *Wittichenit.* Rhombisch; die sehr selten deutlichen Krystalle sind nach Breithaupt isomorph mit Bournonit. Beobachtet sind die Flächen 0P; $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, ∞P; $P\bar{\infty}$; $P\breve{\infty}$; $\infty P = 110^\circ 50'$, was allerdings nicht für Isomorphie mit Bournonit spricht. Meistens derb und eingesprengt. Spaltbar nach einer vertikalen Richtung. Spec. Gew. 4,3 bis 5; Härte 3,5. Stahlgrau bis zinnweiß. Hält bis 3,13 Proc. Eisen, bisweilen Spuren von Kobalt. — Analysen: Klaproth (*Beitr.* 4, 91), Schenck (*Ann. Pharm.* 91, 232), Tobler (*das.* 94, 207), Schneider (*Pogg.* 93, 305, 472; 97, 476; 127, 302), Hilger (*das.* 125, 144). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 98 ff.; Th. Petersen (*Pogg.* 130, 64; *Jahrb. Min.* 1869, 337; *J. B.* 1868, 997). — b. $3Cu^2S,2Bi^2S^3$. — Ueber den *Klaprothit* s. Th. Petersen (*a. a. O.*). — c. Cu^2S,Bi^2S^3. — Der *Emplektit* krystallisirt rhombisch in dünnen nadelförmigen Säulen, welche meist stark vertikal gestreift sind. Dauber (*Pogg.* 92, 241) beobachtete die Combination ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $^1/_3 P\breve{\infty}$. — ∞P =

102°42′; P$\bar{\infty}$ = 101°38′. Weissbach (*Pogg.* 128, 435) beschrieb noch vier vertikale Prismen. Spaltbar vollkommen nach dem Makropinakoid, deutlich nach der Basis, unvollkommen nach dem Prisma. Milde. Spec. Gew. 5,137 bis 5,263. Weissbach. Metallglänzend, grau bis zinnweiß. Analysen: Schneider (*Pogg.* 90, 166; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 86), Petersen (*Jahrb. Min.* 1869, 847; *J. B.* 1869, 1195).

Kupfer und Zink.

A. *Kupferzink.* — *Messing, Tombak, mosaisches Gold, Messingschlagloth, Yellow Metal* u. s. w., je nach dem Verhältniß und der Reinheit. — 1. Man fügt das Zink zum schmelzenden Kupfer, wobei einige Explosionen und ein Umherschleudern der Masse eintritt. Berzelius. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 6, 344). Nach Guettier (*Moniteur industr.* 1848, Nr. 1261 f.; *Dingl.* 114, 206) setzt man das fast bis zu seinem Schmelzpuncte erwärmte Zink in Antheilen zu dem möglichst abgekühlten geschmolzenen Kupfer. — Oder man bringt in einen verschlossenen Tiegel zu unterst das Zink, darüber das zerkleinerte Kupfer (beide mit Kohle gemischt, Bischoff). Die Schmelzung geschieht in Tiegeln, von welchen sich gewöhnlich sieben in einem runden Windofen befinden. Immer verbrennt ein Theil des Zinks, nach Bischoff etwa 3 Proc. — 2. Man glüht zerkleinertes Kupfer mit Zinkoxyd und Kohlenstaub. Bei diesem älteren Verfahren wird gerösteter natürlicher Galmei oder Ofengalmei verwendet. Das so erhaltene Messing, *Arco*, hält höchstens 30 Proc. Zink und wird durch spätere Schmelzung mit Zink in *Tafelmessing* verwandelt. — 3. Kupfer in der Glühhitze den Dämpfen des Zinks ausgesetzt, wird von diesem ohne Formveränderung durchdrungen. Zur Darstellung von *Lyoneser Tressen* werden Kupferstangen durch Zinkdampf oberflächlich in Messing verwandelt und dann zu Drath ausgezogen. — Eine Kupfermünze über einem Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenstaub mäßig geglüht, wird zu Messing, ohne Verwischung des Gepräges. — 4. Durch Fällung. — In England wird *unächter Golddrath* bereitet durch Kochen von mit Salpetersäure gereinigtem Kupferdrath mit Salzsäure, Weinstein und einem Gemisch von 1 Th. Zink und 12 Quecksilber (*Gilb.* 49, 301). — Beim Fällen des in 20 Th. Wasser gelösten Kupfervitriols durch Zink sind nach Bucholz und Meissner (*N. Tr.* 3, 2, 87) die zuerst niederfallenden schwarzen Flocken Kupferzink. Vergl. Pettenkofer (*Abh. d. naturwiss.-techn. Commission bei d. k. bayer. Akad. d. Wiss.* 1, 163; *J. B.* 1860, 183).

Die Kupferzinklegirungen mit einem Kupfergehalt von 97 bis 27 Proc. krystallisiren bei theilweisem Erstarren und Abgießen des flüssig gebliebenen Antheils regulär, und zwar haben die Krystalle dieselbe Zusammensetzung wie die abgegossene flüssige Masse. Besonders gut krystallisirt eine Legirung mit 5 bis 6 Proc. Zink. Bei einem Kupfergehalt von zwischen 58 und 43 Proc. zeigt sich Neigung zur Bildung von Fasern, die aus auf einander sitzenden Oktadern bestehen. Diese Neigung ist bei gleichen Theilen Kupfer und Zink am stärksten ausgesprochen. Die weißen (zinkreichen) Legirungen krystallisiren schwierig und gehen gern aus dem flüssigen in einen breiigen Zustand über. Storer (*Mem. of the Amer. Acad.*, new series, 8, 27; *J. B.* 1860, 192). S. auch Bauer (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 453). — Die Farbe geht allmählich von Roth durch Gelb (16,6 bis 25 Proc. Zink) in Weiß über. Jedoch ist nach Hoffmann und Karsten (*Bischoff, Das Kupfer u. seine Legir.*, Berlin 1865, 153) die Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Zink wieder rothgelb. — Sehr wenig Zink vermindert die Ductilität des Kupfers in der Kälte nicht, aber bewirkt, daß es beim Schmieden schneller hart und spröde wird und daher öfters ausgeglüht werden muß; aber schon 0,6 Proc. Zink bewirken, daß das Kupfer beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse

bekommt. KARSTEN. Hämmerbarkeit, Streckbarkeit, Weiche und Feinheit des Korns nehmen mit dem Vorwalten des Kupfers zu; sie sind schwach vorhanden bei ziemlich gleichen Mengen der beiden Metalle und steigen bis zu einem gewissen Grade wieder bei den Legirungen mit überwiegendem Zink. GUETTIER (*a. a. O.* mit vielen Details über die technischen Eigenschaften dieser Legirungen). Am ductilsten sind die Legirungen mit 84,5 und 71,5 Proc. Kupfer; die mit 50 Proc. Kupfer erhält beim Walzen Risse; am sprödesten sind die mit 29,5 und 23 Proc. Kupfer. KARSTEN. — Kleine Mengen Blei vermindern die Ductilität, Zinn erhöht die Härte, KARSTEN; durch 2 Proc. Aluminium erhält Kupferzink größere Härte und Politurfähigkeit und schönere Farbe. MORIN (*Armengaud's Génie industr.*, Oct. 1866, 220; *J. B.* 1866, 842). — Der Schmelzpunct sinkt mit wachsendem Zinkgehalt. Die Legirung mit 50 Proc. Zink schmilzt bei 912°, die mit 25 Proc. bei 921°. DANIELL.

Alle Gemische, welche nicht über 50 Proc. Zink halten, zeigen in der einfachen galvanischen Kette und gegen Säuren das Verhalten des Kupfers und fällen die Kupfersalze nicht. Aber Legirungen mit überwiegendem Zink zersetzen die Kupfersalze und verwandeln sich in ganz reines Kupfer; sie lösen sich vollständig in Säuren, welchen das Kupfer für sich widersteht, um so schneller, je mehr das Zink vorwaltet. Ist hierbei die Säuremenge ungenügend, so scheidet sich das zuerst mitgelöste Kupfer wieder aus, und die Flüssigkeit hält nur Zink. KARSTEN. Salpetersäure von 1,14 spec. Gew. löst aus der Legirung CuZn nahezu gleiche Atome der beiden Metalle, Säure von 1,08 spec. Gew. annähernd 5 At. Zink auf 1 At. Kupfer; Säure von 1,1 spec. Gew. wirkt auf verschiedene Zinkkupferlegirungen sehr verschieden, bei vorwiegendem Kupfer sehr wenig, bei vorwiegendem Zink sehr leicht ein. Schon kleine Unterschiede in der Zusammensetzung sind von erheblichem Einfluß. Conc. Salzsäure entzieht der Legirung CuZn bei mehrtägiger Einwirkung alles Zink; Säure von 1,05 spec. Gew. wirkt auf CuZn und alle kupferreicheren Legirungen gar nicht ein, den kupferärmeren entzieht sie Zink und zwar um so mehr, je kupferärmer die Legirung. Schwefelsäurehydrat, $H^2.O^2.SO^2$, greift bei 150° die Legirungen mit vorwaltendem Zink wenig an und löst aus denselben nur Zink; die Legirungen mit überwiegendem Kupfer geben reichliche Mengen von Zink und von Kupfer gleichzeitig ab, und zwar werden aus CuZn fast gleiche At. Zn und Cu gelöst. Dreifach-gewässerte Schwefelsäure, $H^2.O^2.SO^2,2H^2O$, wirkt bei 150° meist nur schwach auf die Legirungen, das Kupferzink CuZn wird gar nicht angegriffen. CALVERT u. JOHNSON (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 435; *J. B.* 1866, 254). Vergl. auch MATTHIESSEN (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 502). Messing wird beim Reiben mit Salzsäure roth, weil sie vorzugsweise das Zink, beim Reiben mit Ammoniak weiß, weil es das Kupfer auszieht. BERZELIUS. Beim *Gelbbrennen* des Messings (durch kurzes Eintauchen in Salpeter- oder Salpeterschwefelsäure) wird ebenfalls der Oberfläche mehr Zink als Kupfer entzogen. Siehe HAUG (*Dingl.* 176, 226; *J. B.* 1865, 769).

Eigenschaften des Kupferzinks nach MALLET (*Dingl.* 85, 378).

1 At. Kupfer = 63,2, 1 At. Zink = 64,6.

At. Cu	At. Zn	Proc. Cu	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbarkeit.	Härte.	Schmelzbarkeit.
1 :	0	100	8,667	roth	—	24,6	8	22	15
10 :	1	90,72	8,605	rothgelb	grobkörnig	12,1	6	21	14
9 :	1	89,80	8,607	rothgelb	feinkörnig	11,5	4	20	13
8 :	1	88,60	8,633	rothgelb	feinkörnig	12,8	2	19	12
7 :	1	87,30	8,587	rothgelb	feinkörnig	13,2	9	18	11
6 :	1	85,40	8,591	gelbroth	feinfaserig	14,1	5	17	10
5 :	1	83,02	8,415	gelbroth	feinfaserig	13,7	11	16	9
4 :	1	79,65	8,448	gelbroth	feinfaserig	14,7	7	15	8
3 :	1	74,58	8,397	blaßgelb	feinfaserig	13,1	10	14	7
2 :	1	66,18	8,299	hochgelb	feinfaserig	12,5	3	13	6
1 :	1	49,47	8,230	hochgelb	grobkörnig	9,2	12	12	6
1 :	2	32,85	8,283	dunkelgelb	grobkörnig	19,3	1	10	6
8 :	17	31,52	7,721	silberweiß	muschlig	2,1	sehr spröde	5	5
8 :	18	30,30	7,836	silberweiß	glasig-muschlig	2,2	sehr spröde	6	5
8 :	19	29,17	8,019	hellgrau	muschiig	0,7	sehr spröde	7	5
8 :	20	28,12	7,603	aschgrau	glasig	3,2	spröde	3	5
8 :	21	27,10	8,058	hellgrau	muschlig	0,9	spröde	9	5
8 :	22	26,24	7,882	hellgrau	muschlig	0,8	sehr spröde	8	5
8 :	23	25,39	7,443	aschgrau	feinkörnig	5,9	wenig ductil	1	5
1 :	3	24,50	7,449	aschgrau	feinkörnig	3,1	sehr spröde	2	4
1 :	4	19,65	7,371	aschgrau	feinkörnig	1,9	spröde	4	3
1 :	5	16,36	6,605	dunkelgrau	feinkörnig	1,8	spröde	11	2
0 :	1	0	6,895	—	—	15,2	—	23	1

Die Zahlen unter Cohäsion zeigen das zum Zerreißen einer 1 Quadratzoll dicken Stange nöthige Gewicht in Tonnen an. — Die Dehnbarkeit ist bei 15°,5 bestimmt. Bei Härte drückt die Zahl 1 das Maximum aus. — Die Verbindung $ZnCu^5$ ist Prinzmetall oder Bathmetall; $ZnCu^4$ ist deutsches und holländisches Messing; $ZnCu^3$ ist gewalztes Messingblech; $ZnCu^2$ ist englisches Messing; ZnCu ist deutsches Messing; Zn^2Cu ist deutsches Messing für Uhrmacher. MALLET.

CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 17, 114; *J. B.* 1859, 120) geben folgende Uebersicht über das spec. Gew. der Kupferzinklegirungen:

Cu^5Zn 8,673	Cu^3Zn 8,576	CuZn 7,808	$CuZn^3$ 7,736	$CuZn^5$ 7,442
Cu^4Zn 8,650	Cu^2Zn 8,488	$CuZn^2$ 7,859	$CuZn^4$ 7,445	

Nach CROOKEWITT (*Spec. chem. de conjunct. metallorum*, Amsterdam 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 394) hat die Legirung Cu^2Zn das spec. Gew. 8,392, Cu^3Zn^2 8,224, Cu^3Zn^5 7,939.

a. *Mit 80 Proc. und mehr Kupfer.* — *α. Pinchbeak.* — Höchst geschmeidig, dunkel goldfarbig, luftbeständig. Aus 128 Th. Kupfer, 7 Messing und 7 Zink unter Kohlen, oder aus 2 Th. Kupfer und 1 Messing. — Eine Legirung von 92,5 Proc. Cu und 7,5 Zink ist wegen geringer Abnutzung zu Axenlagen geeignet (*Verh. d. niederösterr. Gewerbe-Ver.* 1859; *Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 156). — *β. Oreïde.* — Dem 14-karätigen Golde täuschend ähnlich, sehr dehn- und polirbar. Man schmilzt 100 Th. Kupfer, setzt 6 Th. Magnesia, 3,6 Salmiak, 1,8 Kalk, 9 Weinstein hinzu und zuletzt 17 Th. granulirtes Zink (*Polyt. Centralbl.* 1856, 831; *Bischoff, a. a. O.*). Hält nach BISCHOFF 90 Proc. Cu und 10 Zn oder 80,5 (85,5?) und 14,5; nach BRUNS (*Berg- u. hüttenmänn. Zeit.* 1857, Nr. 14; *J. B.* 1857, 621) 86,21 Proc. Cu, 13,52 Zn, 0,24 Fe, 0,48 Sn. Spec. Gew. 8,79.

Ueber ähnliche Legirungen s. Bischoff (*a. a. O.*). — Hierher gehören ebenfalls: das *Similor* oder *Mannheimer Gold*, aus 7 Loth Kupfer, 3 Loth Messing und 15 Gran Zinn zusammenzuschmelzen, und das *Talmigold*, nach Sauerwein (*Dingl.* 170, 154; *J. B.* 1863, 725) aus 86,4 Proc. Cu, 12,2 Zn, 1,1 Sn, 0,3 Fe bestehend, nach Neueren jedoch von verschiedener Zusammensetzung, indem das Wesentliche die Vergoldung ist. — *γ. Tombak.* — Sehr dehnbar. Das *unächte Blattgold* ist Tombak von 1/52900 Zoll Dicke. Von wechselnder Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	99,15	97,8	92	86	85,3	85	84,5	84,21	82,3
Zn	0,85	2,2	8	14	14,7	15	15,5	15,79	17,5

(1) dreilöthiges Kupfer aus Lüdenscheid; (2) rother Tombak aus Wien; (3) desgleichen aus Paris und Iserlohn; (4) zu vergoldeten Waaren, aus Hannover; (5) gelblich, aus Paris, zu Schmucksachen; (6) von Oker bei Goslar; (7) käuflicher Tombak, Karsten (*Pogg.* 46, 160); (8) sechslöthiges Kupfer aus Lüdenscheid; (9) zu vergoldeten Waaren nach d'Arcet. Alle, außer (7), bei Bischoff (*a. a. O.* 158).

δ. Bronzepulver. — Die von König (*J. pr. Chem.* 69, 461; *J. B.* 1857, 621) untersuchten Bronzen hielten von 82,33 bis 99,9 Proc. Kupfer, gewöhnlich auch Spuren von Eisen. Die verschiedenen Farben beruhen aber mehr auf den verschieden hohen Temperaturen, bei welchen man das Metall anlaufen läßt, als auf der Zusammensetzung desselben.

Andere Legirungen mit mehr als 80 Proc. Kupfer:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu	83,08	82,5	82,5	82,21	82,26	83,04	85,67	81,05	81,4	86,92	96,06	80,07	86,38
Zn	15,38	16,0	17,5	17,56	17,31	15,84	10,83	17,81	18,6	10,97	2,71	16,61	13,61
Sn	1,54	1,5		Ni 0,71	Fe 0,35	0,50	0,74	Sn 1,05		Pb 1,10	Fe 0,85	Pb 1,14	

(1) antike Armspange aus einem Grabe bei Naumburg; (2) Fibula mit Zunge, nach römischer Art, aus einem Grabe bei Königsberg; (3) antike Kette, bei Ronneburg gefunden, Göbel (*Schw.* 60, 407); (4) chinesisches Kupfer, zweite Sorte, kupferroth, spec. Gew. 8,7, hält noch 0,07 Proc. Ag, 0,19 Fe, Onnen (*Scheikund. Onderz.* 4, 517; *J. B.* 1847 u. 1848, 1036); (5) bis (8) antike Münzen, (5) [Familie der Cassier] von 8,52 spec. Gew.; (6) [Titus] von 8,50 spec. Gew.; (7) [Hadrian] von 8,30 spec. Gew., hielt noch 1,14 Proc. Sn, 1,73 Pb; (8) [Nero] von 8,59 spec. Gew., Phillips (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 252; *J. B.* 1851, 683); (9) desgl. mit der Umschrift: Titus Claudius Cæsar Aug. Imp., zu Saint-André-sur-Cailly gefunden, Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 257; *J. B.* 1853, 725); (10) desgl. [Hadrian] von 8,778 spec. Gew., hielt noch 0,3 Proc. Ag, 0,72 Sn, 0,18 Fe, Spuren von As und Sb, Genth (*J. of the Franklin Inst.* [3] 36, 261; *J. B.* 1858, 646); (11) desgl. [Titus], hielt noch Spuren Sb, Commaille (*J. Pharm.* [3] 44, 5; *J. B.* 1863, 725); (12) eine von P. Vischer gegossene Bildsäule, hielt noch 0,98 Proc. Fe, 0,33 Ni, 0,15 Mn, spec. Gew. 8,47. Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] 135, 14; *J. B.* 1868, 918); (13) englisches Gußmessing, durch schöne Farbe und Schärfe des Gusses ausgezeichnet. Faisst (*Polyt. Centralbl.* 1853, 571; *J. B.* 1853, 726). S. auch Haberland (*Dingl.* 162, 316).

b. *Mit 80 bis 50 Proc. Kupfer.* — *α. Messing.* — Hierher gehören die Legirungen mit zwischen etwa 73 bis 66 Proc. Kupfer. Von 7,8 bis 8,5 spec. Gew. In der Kälte sehr dehnbar, in der Glühhitze spröde.

	1	2	3	4	5	6	7
Cu	71,5	71,0	71,36	71,89	70,29	70,16	70,1
Zn	28,5	27,6	28,15	27,63	29,26	27,45	29,9
Sn		Spur		0,85	0,17	0,79	Spur
Pb		1,3			0,28	0,20	

	8	9	10	11	12	13	14	15
Cu	65,8	61,59	70,1	72,73	66,66	66	66,06	71,2
Zn	31,8	35,30	29,9	27,27	33,33	34	31,46	27,4
Sn	0,25	0,25					1,43	
Pb	2,15	2,86					Fe 0,88	1,4

(1) käufliches, von unbekannter Herkunft, KARSTEN; (2) desgl., REGNAULT; (3) von Neustadt-Eberswalde, KUDERNATSCH (*Pogg.* 37, 575); (4) von Augsburg, (5) aus England, (6) von Hergermühle, LAVATER (*J. pr. Chem.* 3, 198); (7) von Romilly, sehr dehnbar, aber zu zähe zum Drechseln, (8) von Stolberg, (9) von unbekannter Herkunft, CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 5, 321); (10) zu Gardinenstangen sehr geschätzt, BISCHOFF (*Das Kupfer u. s. w.* 159); (11) 12-löthiges Messing von Lüdenscheid; (12) 16-löthiges Messing von Lüdenscheid, etwas weicher als (11). BISCHOFF. Fast dieselbe Zusammensetzung haben das *Chrysorin*, eine feinkörnige Legirung, dem 18- bis 20-karätigen Gold ähnlich, RAUHENBERGER (*Polyt. Notizbl.* 1856, 96); ferner *Prinzmetall*, *Prinz-Ruprechts-Metall*, *Bristoler Messing*, BISCHOFF, *mosaisches Gold*, HAMILTON u. PARKER (*Edinb. J. of Sc.* 1826; *Pogg.* 8, 78) und guter dünner Messingdrath. BISCHOFF. (13) *Muntzmetall*, eignet sich vorzüglich zu Schiffbeschlägen, BOBIERRE (*Compt. rend.* 47, 357; *J. B.* 1858, 646); (14) Uhrräder, FAISST (*Polyt. Centralbl.* 1853, 571; *J. B.* 1853, 726); (15) chinesische Kanone. ROUX (*Compt. rend.* 52, 1046).

β. *Yellow Metal*, *schmiedbares Messing.* — Nach KESSLER (*Dingl.* 156, 141) ist alles Kupferzink, das zwischen 61,54 bis 58,33 Proc. Kupfer hält, in der Hitze schmiedbar. Näheres über Darstellung bei *Bischoff*, *Das Kupfer u. s. w.* 162. Von starkem Glanz, feinem dichtem Gefüge, großer Festigkeit und einer Farbe zwischen Tombak und Messing liegend. Spec. Gew. 8,44 bis 10°. ELSNER (*Dingl.* 113, 434; *J. B.* 1849, 638). In der Rothglühhitze schmiedbar, in der Weißglühhitze spröde [?]. Eisen und Bleigehalt üben höchst nachtheiligen Einfluß auf die Schmiedbarkeit. REICH (*Arch. Pharm.* [2] 61, 266; *J. B.* 1850, 637). Nach GEDGE (*Dingl.* 158, 273; *J. B.* 1860, 685) ist die Legirung mit einem Gehalt von 1,8 Proc. Eisen kalt wie heiß bearbeitbar und widersteht gut dem Meerwasser. BOBIERRE (*a. a. O.*) fand eine ganz ähnlich zusammengesetzte Legirung, doch ohne Eisen, vom Meerwasser angreifbar, so daß Zink abgelöst wurde, das Kupfer locker zurückblieb.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	55,03	60	60,16	60,0	59,5	58,16	60,66	62,24	62,49
Zn	34,76	40	39,71	38,2	40,5	41,84	36,88	37,27	35,84
				Fe 1,8			Fe 0,74	0,12	0,40

(1) bis (6) Yellowmetall: (1) englisches; (2) von Hannover; (3) nach ELSNER; (4) nach GEDGE; (5) nach BOBIERRE; (6) nach REICH; (7) Uhrräder, noch mit 1,35 Proc. Zinn, FAISST; (8) Messing von Oker am Harz, hält noch 0,59 Proc. Blei, STRENG (*Berg- u. hüttenmänn. Zeit.* 1857, Nr. 24; *J. B.* 1857, 621); (9) chinesisches Kupfer, 3. Sorte, kupferroth, von 8,45 spec. Gew. Hält noch 0,07 Proc. Ag, 0,74 Ni. ONNEN.

γ. *Messingschlagloth.* — Von sehr wechselnder Zusammensetzung (mit einem Kupfergehalt von 61,25 bis 33,33 Proc.). APPELBAUM (*Dingl.* 153, 421) empfiehlt besonders eine Legirung von 57,94 Proc. Kupfer und 42,06 Zink (aus 85,42 Messing und 13,58 Zink bereitet). S. auch BISCHOFF (*Das Kupfer u. s. w.* 164).

δ. *Bathmetall.* — Sehr blaßgelb, fast weiß; hält 55 Proc. Kupfer und 45 Zink. — In einer gelben, krystallisch-brüchigen Legirung von 7,94 spec. Gew. fand FORBES (*Chem. Gaz.* 1854, 353; *J. B.* 1854, 779) 56,9 Proc. Cu und 43,1 Zn. Zusammenschmelzen der beiden Metalle im genannten Verhältniß ergab eine weiße Legirung.

c. *Mit weniger als 50 Proc. Kupfer.* — Hierher gehören verschiedene Sorten *Weißmessing*, wie *Platine* (43 Cu und 57 Zn), eine weiße Legirung zu Birminghamer Kleiderknöpfen; eine ähnliche von Lüdenscheid hält 20 Cu und 80 Zn. — Als ein Messing, welches Eisen vor Rost schützt, nennt MALLET das mit 25,4 Cu und 74,6 Zn. Alles Messing, welches mehr als 31 Proc. Cu hält, befördert, wie das Kupfer, das Verrosten des dasselbe berührenden Eisens. BISCHOFF.

B. *Kohlensaures Kupfer-Zinkoxyd.* $2CuO,3ZnO,2CO^2,3H^2O$. — Der *Aurichalcit* bildet perlglänzende, blaß- bis spangrüne Nadeln. Auch körnig oder blättrig. Härte 2. Analysen: BÖTTGER (*Pogg.* 48, 495), CONNEL (*N. Ed. Phil. J.* 45, 36), DELESSE (*Ann.*

Chim. Phys. [3] 18, 478). Der von RISSE (*Verh. d. naturhist. Ver. d. preuß. Rheinl. u. Westphalen* 1862, 1, 87; *J. B.* 1862, 759) analysirte hält $3CuO,9ZnO,4CO^2,8H^2O$. Die Analysen auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 712.

C. *Phosphorkupferzink.* $10Cu^6P^2,Zn^6P^2$. — Messing, mit wasserfreier Phosphorsäure und Kohlenpulver unter einer Boraxdecke geschmolzen, giebt einen wohlgeflossenen, spröden Regulus von bläulichweißer Farbe und blättrig-krystallischem Bruch. Gef. 77,54 Proc. Cu, 7,58 Zn, 14,84 P (Rechn. 78,04; 7,99; 13,97). HVOSLEF (*Ann. Pharm.* 100, 99; *J. B.* 1856, 286).

D. *Schwefelsaures Kupfer-Zinkoxyd.* — Der *Brochantit* hält bis 8,2 Proc. Zinkoxyd. — Kupfer- und Zinkvitriol krystallisiren zusammen, bei überwiegendem Zinkvitriol in der Eisenvitriolform mit 7 At. Wasser, bei vorwiegendem Kupfervitriol in der Gestalt dieses Salzes mit 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. — Die Kupfervitriolform bedingt wenigstens 5 At. Kupfervitriol gegen 1 At. Zinksalz. RAMMELSBERG (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 14).

a. $Cu.O^2.SO^2,3(Zn.O^2.SO^2),28H^2O$. — Wird als *Vitriol mixte Chypre* aus den Kupfererzen von Chessy gewonnen. — Aus einer Mischung von 1 Atom Kupfer- und 3 Zinkvitriol schießt dieses Doppelsalz in großen hellblauen monoklinischen Prismen an. Aus gleichen Atomen Kupfer- und Zinkvitriol scheiden sich zuerst $^2/_3$ des Kupfervitriols aus. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 95; *J. B.* 1847 u. 1848, 445). Form des Eisenvitriols, aber mit sehr einfachen Combinationen. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 104; *J. B.* 1847 u. 1848, 445). — Verwittert ziemlich leicht an der Luft, verliert neben Vitriolöl oder bei 100 bis 120° 37,36 Proc. Wasser (24 At. = 37,68) und wird völlig weiß, aber erst über 300° vollständig wasserfrei. — 100 Th. Wasser von 8° lösen 80 Th. Salz; kochendes Wasser löst in allen Verhältnissen. LEFORT.

b. $Cu.O^2.SO^2,2(Zn.O^2.SO^2),21H^2O$. — Kupfervitriol löst sich sehr langsam in gesättigter Zinkvitriollösung, Zinkvitriol reichlich in gesättigter Kupfervitriollösung; in beiden Fällen verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil des zugesetzten Salzes in Doppelsalz. KARSTEN. — Man versetzt eine gesättigte Kupfervitriollösung mit so viel Zinkvitriol, als sie aufzunehmen vermag und läßt freiwillig verdunsten. Mit dem entsprechenden Kobalt-Kupfersalz (III, 733) isomorph, da letzteres in der Lösung fortwächst. v. HAUER (*Pogg.* 125, 637; *J. B.* 1865, 272).

	a.		LEFORT (Mittel).		b.		v. HAUER.
CuO	79,5	6,93	6,94	CuO	79,5	9,25	9,44
3 ZnO	243	21,19		2 ZnO	162	18,85	
4 SO^3	320	27,92	28,26	3 SO^3	240	27,92	28,18
28 H^2O	504	43,96	44,37	21 H^2O	378	43,98	43,95
	1146,5	100,00			859,5	100,00	
$Cu.O^2.SO^2,3Zn.O^2.SO^2,28H^2O$				$Cu.O^2.SO^2,2Zn.O^2.SO^2,21H^2O$			

WOLLASTON (*Ann. Phil.* 11, 283) fand in a auf 1 At. Kupfervitriol 4 At. Zinkvitriol.

c. $Cu.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Aus gemischten übersättigten Lösungen von Kupfer- und Zinkvitriol scheiden sich bei Berührung mit einem Krystall des tetragonalen schwefels. Nickeloxyduls (III, 548) tetragonale Krystalle von obiger Zusammensetzung. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 66, 497; *J. B.* 1868, 46).

E. *Schwefel- und selens. Kupfer-Zinkoxyd.* $Cu.O^2.SeO^2,3(Zn.O^2.SO^2)28H^2O$. — Aus der Lösung von schwefels. Zinkoxyd mit etwa $^1/_3$ selens. Kupferoxyd krystallisirt zuerst etwas Salz von der Form und Farbe des Kupfervitriols, dann erscheinen besonders gut ausgebildete Krystalle der blaßblauen Mischung in einfacher Eisenvitriolform. Gefunden 21,54 Proc. ZnO, 6,05 CuO, 20,91 SO^3, 8,44 SeO (Rechn. 20,35; 6,66; 20,1; 10,67). WOHLWILL (*Isomorphe Mischungen d. selens. Salze*, Göttingen 1860, 45).

F. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd.* — Prächtig lichtblaue große Tafeln und Säulen. — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2)$, $Cu.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 12,99 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,90 CuO, 10,12 ZnO, 40,02 SO^3, 26,97 H^2O (Rechn. 12,99; 9,93; 10,14; 39,98; 26,98). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 62; *Chem. Centr.* 1855, 308). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Cu.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 21,6 Proc. K^2O, 8,5 CuO, 8,8 ZnO, 35,66 SO^3, 25,44 H^2O. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 284). Gef. 21,3 Proc. K^2O, 8,96 CuO, 9,15 ZnO, 36,2 SO^3, 24,4 H^2O, VOHL (Rechn. 21,25; 8,99; 9,16; 36,18; 24,42).

G. *Schwefels. Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Kali.* $3(K^2.O^2.SO^2)$, $Cu.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,18H^2O$. — Schöne große hellblaue monoklinische Säulen und Tafeln, die bei 150° sämmtliches Wasser verlieren und noch unter der Rothgluth zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit schmelzen. Letztere wird beim Erkalten zuerst smaragdgrün, dann erstarrt sie weiß und krystallisch. Der Rückstand in Wasser gelöst, giebt beim Verdunsten das ursprüngliche Salz. Gef. 21,95 Proc. K^2O, 6,15 CuO, 6,45 ZnO, 3,18 MgO, 37,30 SO^3, 24,97 H^2O (Rechn. 22; 6,19; 6,3; 3,19; 37,31; 25,01). VOHL.

Ein von FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 332; *J. B.* 1851, 759) untersuchter Enargit (III, 705) hielt 7,26 Proc. Zink.

Kupfer und Kadmium.

A. *Kupfer-Kadmium.* — Durch Zusammenschmelzen. — Hell gelbweiß, sehr spröde, von feinkörnig-schuppigem Gefüge, hält 54,29 Proc. Kupfer, 45,71 Kadmium (Rechn. für Cu^2Cd = 53,14 und 46,86). Das Kadmium verdampft in der Schmelzhitze des Kupfers vollständig und macht schon in kleiner Menge das Kupfer spröde. STROMEYER.

B. *Kupfer-Kadmiumchlorid.* — Aus einer von überschüssiger Säure freien Lösung, welche gleiche Atome Chlorkadmium und Kupferchlorid hält, bekommt man durch freiwilliges Verdunsten, nicht aber durch Abdampfen, da das Salz hierbei efflorescirt, feine glänzende grüne Nadelbüschel, welche beim Trocknen neben Aetzkalk blau werden. — Luftbeständig, verwittert neben Chlorcalcium. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser und werden braun, aber behalten ihre Form. Sie schmelzen in höherer Temperatur zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur graubraunen krystallischen Masse gesteht und in der Hitze theilweis verdampft. v. HAUER (*Wien. Akad. Ber.* 17, 331; *J. B.* 1855, 394).

		Neben Aetzkalk.	v. HAUER (Mittel).
Cu	63,5	16,30	16,17
Cd	112	28,75	28,89
4 Cl	142	36,46	36,00
4 H^2O	72	18,49	18,94
$CuCl^2,CdCl^2,4H^2O$	389,5	100,00	100,00

Kupfer und Zinn.

A. *Kupferzinn.* — Die Waffen der Alten bestanden zum Theil aus *Bronze*, einem Gemisch von viel Kupfer und wenig Zinn. — 1. Durch Zusammenschmelzen der Metalle im Flammofen bilden sich, falls man nicht rührt, leicht zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung. Siehe besonders KARSTEN (*Schw.* 65, 387), GUETTIER (*Moniteur industr.* 1848, Nr. 1158; *Dingl.* 114, 199), BISCHOFF (*Das Kupfer u. s. w.* 232). — Die Verbindung gleicher Theile erfolgt ohne

Feuerentwicklung. GEHLEN. — 2. Kochende nicht conc., ätzend alkalische Zinnoxydullösungen, mit wenig Kupferoxydlösung vermischt, geben nach längerem Sieden schwarze Flocken, die unter dem Polirstahl metallglänzend gelb werden, beim Erhitzen rasch zu Kupferoxyd und Zinnoxyd verglimmen, und nach LENSSEN (*J. pr. Chem.* 79, 90; *J. B.* 1860, 182) veränderlich zusammengesetzte Kupferzinnlegirungen mit wenig Kupfer- und Zinnoxydul gemengt sind.

Die Legirungen sind im Allgemeinen nicht oder wenigstens nicht deutlich krystallisch. Das aus gleichen Atomen zusammengesetzte Kupferzinn bildet nach RIEFFEL (*Compt. rend.* 37, 450; *J. B.* 1853, 376) große stahlgraue Blätter, hart, brüchig, gegen 400° schmelzend; nach MALLET (*Dingl.* 85, 378) ist dieses, sowie Cu^3Sn blättrig-körnig. Letztere Legirung läßt sich zu bläulichen, krystallischen Körnern zerstoßen. RICHE (*Compt. rend.* 67, 1138; *J. B.* 1868, 270). In einem verzinnten Kessel hatten sich regelmäßige sechsseitige Säulen gebildet, schwierig nach 0P spaltbar. MILLER (*Phil. Mag. J.* 6, 107). Sie waren gelblich-grünlichweiß, glänzend, ductil, von 7,53 spec. Gew., in kochender Salzsäure rasch löslich und hielten 21,88 Proc. Cu, 77,63 Sn (Rechn. für $CuSn^2$ 21,2 und 77,8). ROTH (*Pogg.* 36, 478). — Nach RICHE zerfällt alles Kupferzinn, außer CuSn und Cu^3Sn, beim Erstarren in verschiedene Legirungen, von welchen die leichter schmelzbaren die zinnreicheren sind. Nach KARSTEN bleibt das Gemisch aus 2 Th. Kupfer und 1 Zinn und das aus 1 Kupfer und 2 Zinn auch bei langsamem Erkalten homogen. Ueber Veränderungen der Masse beim Umschmelzen, wobei sich das Zinn rascher oxydirt, s. DUMAS (*Angewandte Chemie* 3, 461). — Durch Ablöschen wird die Härte vermindert, die Dehnbarkeit und Zähigheit vermehrt. D'ARCET (*Gilb.* 56, 104; *Ann. Chim. Phys.* 54, 331). Gleichzeitig nimmt nach BISCHOFF die Dichtigkeit ab, nach RICHE (*Compt. rend.* 69, 343; *J. B.* 1869, 1017) nimmt sie, wenigstens für die aus 80 Cu und 20 Sn bestehende Legirung, zu und durch Ausglühen wieder ab. — Die Legirungen mit 99 bis 90 Proc. Kupfer sind kupferroth bis dunkel rothgelb, die mit 88 Proc. orangegelb, die mit 85 Proc. gelb, die mit 80 gelblichweiß, die mit 80 bis 50 weiß, die mit 50 bis 35 grauweiß, die mit weniger als 35 Proc. wieder weiß und zinnähnlich. BISCHOFF. Die Legirung mit 68,5 Proc. Kupfer ist nach dem Poliren am weißesten; die kupferreicheren (z. B. mit 70 Proc. Kupfer) zeigen einen Stich ins Gelbliche; die zinnreicheren (so die mit 67 Proc. Kupfer) Stich ins Bläuliche. OTTO (*Ann. Pharm.* 102, 66; *J. B.* 1857, 621). Vergl. unten. — Die Dehnbarkeit vermindert sich im Allgemeinen mit dem abnehmenden Kupfergehalt. Kupfer, welches sehr wenig Zinn hält, wird beim Schmieden in der Kälte bald so hart und spröde, daß es ausgeglüht werden muß. Die Legirungen, welche Kupfer vorherrschend, bis zu etwa 85 Proc. halten, sind nervig, zähe, etwas hämmerbar, von schöner Politur; die mit 85 bis 75 Proc. Kupfer sind härter, trockner, spröder, minder gut zu feilen. GUETTIER. Die mit 81,5 bis 78,5 Proc. Kupfer sind in der Kälte spröde wie Glas, bessern sich aber bei 300 bis 350° und lassen sich bei Rothgluth wie Eisen oder Aluminiumbronze bearbeiten. RICHE. Die mit etwa 65 Proc. Kupfer ist sehr spröde und wird von der Feile kaum angegriffen. Diese Eigenschaften erhalten sich bis etwa 50 Proc. Kupfer, von da ab werden die Legirungen wieder weicher, weniger spröde und lassen sich für Maschinentheile, welche starke Reibung auszuhalten haben, verwenden. GUETTIER.

— Kleine Mengen Blei machen das Kupferzinn leichtflüssiger, zäher, leichter zu feilen und drehen; wenig Eisen macht es zäher, härter und weniger zur Blasenbildung geneigt; wenig Zink ebenfalls. Nach TISSIER (*Le Technologiste*, Avril 1862, 348; *J. B.* 1862, 657) hindert ein auch nur 1 Proc. betragender Aluminiumgehalt die Oxydation der Bronzen während des Gusses. — Der Schmelzpunct sinkt mit wachsendem Zinngehalt. Der Erstarrungspunct der Legirungen Cu^4Sn und Cu^3Sn liegt zwischen der Schmelztemperatur des Antimons und dem Siedpuncte des Kadmiums. RICHE. — Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wirkt auf diese Legirungen schwächer als auf Kupfer. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. greift Bronzen mit geringem Kupfergehalt stärker als reines Zinn an. Die Wirkung des Schwefelsäurehydrats, $H^2.O^2.SO^2$, auf Bronzen ist gering, verglichen mit der auf die reinen Metalle. CALVERT u. JOHNSON (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 435; *J. B.* 1866, 255). Vergl. MATTHIESSEN (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 502). — Kochende Salzsäure löst Zinn und läßt eine Verbindung von Kupfer mit wenig Zinn. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 7, 275).

Eigenschaften des Kupferzinns.

1 bis 11 nach RIEFFEL *(a. a. O.)* u. A., 1 und 12 bis 25 nach MALLET (*Dingl.* 85, 378). 1 At. Kupfer = 63,2 und 1 At. Zinn = 117,8.

Nr.	At. Cu	At. Sn	Proc. Cu	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbarkeit.	Härte.	Schmelzbarkeit.
1	1	0	100	8,667	roth	—	24,6	1	10	16
2	96	1	98,10	—	rosa	—	—	—	11	—
3	72	1	97,48	—	gelbrosa	—	—	—	—	—
4	48	1	96,27	8,79	morgenroth	—	—	—	—	—
5	25	1	93,17	8,76	gelbroth	feinkörnig	—	—	—	—
6	20	1	91,49	8,76	röthlich	körnig	—	—	—	—
7	18	1	90,1	8,78	röthlich	körnig	—	—	—	—
8	16	1	89,9	8,80	röthlichgelb	feinkörnig	—	—	—	—
9	15	1	89,0	8,80	röthlichgelb	feinkörnig	—	—	—	—
10	14	1	87,7	8,81	gelb	körnig	—	—	—	—
11	12	1	86,2	8,87	gelblich	körnig	—	—	—	—
12	10	1	84,29	8,561	rothgelb	feinkörnig	16,1	2	8	15
13	9	1	82,81	8,462	rothgelb	feinkörnig	15,2	3	5	14
14	8	1	81,10	8,459	gelbroth	feinkörnig	17,7	4	4	13
15	7	1	78,97	8,728	gelbroth	glasig-muschlig	13,6	5	3	12
16	6	1	76,29	8,750	blauroth	glasig	9,7	spröde	2	11
17	5	1	72,80	8,575	blauroth	muschlig	4,9	spröde	1	10
18	4	1	68,21	8,400	aschgrau	muschlig	0,7	bröcklich	6	9
19	3	1	61,69	8,539	dunkelgrau	blättrig-körnig	0,5	bröcklich	7	8
10	2	1	51,75	8,416	grauweiß	glasig-muschlig	1,7	spröde	9	7
21	1	1	34,92	8,056	weißer	blättrig-körnig	1,4	spröde	11	6
22	1	2	21,15	7,387	noch weißer	glasig-körnig	3,9	spröde	12	5
23	1	3	15,17	7,447		glasig-körnig	3,1	spröde	13	4
24	1	4	11,82	7,472		glasig-blättrig	3,1	8, zähe	14	3
25	1	5	9,68	7,442		erdig	2,5	6, zähe	15	2
26	0	1	0	7,291	—	—	2,7	7	16	1

Wegen der Bedeutung einiger Ausdrücke vergl. die Bemerkungen nach der Tabelle (III, 711). — Nr. 2 und 4 sind zu Medaillen brauchbar; Nr. 3, durch Salzsäure wenig angreifbar, zum Schiffsbeschlag, MUSHET (*Phil. Mag. J.* 6, 444); Nr. 6 Kanonenmetall; Nr. 8 bis 11 für Maschinenbau; Nr. 12 bis 14 Stückgut; Nr. 15 für Zapfenlager; Nr. 16 bis 20 Glockengut; Nr. 21 u. 22 Glockengut für kleine Glocken; Nr. 23 bis 25 Spiegelmetall. MALLET.

Spec. Gew. des Kupferzinns nach Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] 17, 114; *J. B.* 1859, 120):

$Cu^{25}Sn$ 8,820	$Cu^{10}Sn$ 8,832	$Cu^{3}Sn$ 8,954	$CuSn^{2}$ 7,738	$CuSn^{5}$ 7,517
$Cu^{20}Sn$ 8,793	$Cu^{5}Sn$ 8,965	$Cu^{2}Sn$ 8,533	$CuSn^{3}$ 7,606	
$Cu^{15}Sn$ 8,825	$Cu^{4}Sn$ 8,948	CuSn 7,992	$CuSn^{4}$ 7,558	

Spec. Gew. nach Crookewitt (*Spec. chem. de conjunct. metallorum*, Amsterdam 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 394): Cu^2Sn 8,512, CuSn 8,072, Cu^2Sn^5 7,652. — Spec. Gew. nach Riche (*Compt. rend.* 67, 1138; *J. B.* 1868, 270):

$Cu^{15}Sn$ 8,84	$Cu^{7}Sn$ 8,72	$Cu^{4}Sn$ 8,77	$Cu^{3}Sn^{2}$ 8,06	$CuSn^{3}$ 7,44
$Cu^{10}Sn$ 8,87	$Cu^{6}Sn$ 8,65	$Cu^{3}Sn$ 8,91	CuSn 7,90	$CuSn^{4}$ 7,31
$Cu^{8}Sn$ 8,84	$Cu^{5}Sn$ 8,62	$Cu^{2}Sn$ 8,15	$CuSn^{2}$ 7,83	$CuSn^{5}$ 7,28

Bronze mit 78,5 Proc. Cu zeigt gegossen 8,938 spec. Gew., gehämmert 8,929; mit 81,5 Proc. gegossen 8,882, gehämmert 8,938; mit 80 Proc. gegossen 8,912 bis 8,924, gehämmert 8,920. Riche (*Compt. rend.* 69, 985; *J. B.* 1869, 1018).

a. *Kanonenmetall.* — Hält gewöhnlich etwa 89 bis 91 Proc. Kupfer.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	90,1	90,9	91,74	89,23	90,73	88,93	89,84	91,5	86,0	93,2
Sn	9,9	9,1	8,26	10,77	9,28	10,38	9,81	7,8	11,1	5,4

(1) französisches; (2) preußisches; (3) englisches; (4) und (5) untersucht von Reichelt (*Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern* 1852, 647; *J. B.* 1852, 770); (6) und (7) schweizerisches, (6) hielt noch 0,11 Proc. Fe, 0,06 Pb, 0,42 Zn, (7) hielt noch 0,04 Proc. Fe, 0,13 Pb, 0,04 Zn, Bolley (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* 1861, 6, 97; *J. B.* 1861, 894); (8) Geschütz der Gebrüder Keller in Frankreich, bald nach dem 30-jähr. Kriege gegossen, hält noch 0,7 Proc. Zn; (9) andere Geschütze derselben Zeit, sie halten noch 2,9 Proc. Zn, (8) und (9) außerdem kleine Mengen Bi, As, Pb, Fe, Bischoff; (10) cochinchinesische Feldschlange, hielt noch 1,4 Proc. Fe und Spuren von Arsen. Roux (*Compt. rend.* 52, 1046; *J. B.* 1861, 894). — Ueber die Zusammensetzung der verschiedenen Theile einer großen unter Mahmud II. gegossenen Kanone s. Abel (*Chem. News* 18, 111; *J. B.* 1868, 917).

Etwa dieselbe Zusammensetzung wie das Kanonenmetall zeigt die *Medaillenbronze.* Die brauchbarsten Legirungen halten 92 bis 88 Proc. Kupfer, ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. Zink, sowie von etwas Blei schadet nicht. d'Arcet, Chaudet u. de Puymaurin (*Puymaurin, Rapport sur les procédés chim. et mech. pour la fabric. des médailles de bronce*, Paris 1824). Nach Guettier sind Bronzen mit 98 bis 99 Proc. Kupfer für Medaillen am zweckmäßigsten. S. auch besonders Riche (*Compt. rend.* 69, 343; *J. B.* 1869, 1017).

b. *Spiegelmetall.* — Hält gewöhnlich etwa 66 bis 88 Proc. Kupfer und 34 bis 32 Zinn. — Durch Zusatz von wenig Arsen lassen sich auch andere Bronzen als Spiegelmetall verwenden. Little.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	68,82	69,0	65,0	67	64	65,3	64,6	65,15
Sn	31,18	28,7	30,8	33	32	30,0	31,3	32,78
As		Spur	1,9		4	0,7	Spur	
Zn			2,2			2,0	Ni 4,1	

(1) Spiegelmetall nach Mudge; (2) nach Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] 82, 271; *J. B.* 1855, 851); (3) nach Little; (4) der 90 Ctr. schwere Spiegel im Teleskop des Lord Rosse, Airy (*Phil. Mag.* [3] 34, 532; *J. B.* 1849, 639); (5) nach Edwards; (6) mit noch 2 Proc. Ag, Spiegelmetall nach Richardson zu Reflectoren; (7) nach Sollitt (*Cosmos* 1853, 459); (8) nach Otto (*Ann. Pharm.* 102, 66; *J. B.* 1857, 621).

c. *Glockenmetall.* — Hält gewöhnlich 78 bis 80 Proc. Kupfer, 22 bis 20 Zinn. Mitunter variirt jedoch die Zusammensetzung ziemlich stark. Hierher gehört auch das *Gongmetall* für tönende Becken.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	80	78	76,2	75—73	78,55	60	71,43	80	73,94	72,52	82
Sn	20	22	43,8	25—27	20,28	35	26,40	10	21,67	21,06	17
Zn						5	2,17	6	Pb 1,19	2,14	Fe 1

(1) Iserlohner größere Glocken, Hausglocken, Cymbeln, ebenso eine 300 Jahre alte Glocke von Reichenhall, spec. Gew. 8,7; (2) Thurmglocken, Gongs, deutsche Becken; (3) eine 600 Jahre alte Thurmglocke aus Reichenhall, spec. Gew. 9,1; (4) Uhrglocken aus Iserlohn; (5) türkische Becken, hielt noch 0,54 Proc. Pb, 0,18 Fe, Fleck; (6) Iserlohner kleine Glocken; (7) Iserlohner Hausglocken; (8) mit noch 4 Proc. Pb, Thomson's englische Glockenspeise. 1 bis 8 bei Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.* 243). — (9) Glocke des Darmstädter Glockenspiels von 1670, hält noch 2,11 Proc. Ni, 0,17 Fe, Spur von As, Heyl (*Ann. Pharm.* 62, 86; *J. B.* 1847 u. 1848, 1036); (10) eine andere Glocke desselben Glockenspiels, hält noch 2,66 Proc. Ni, 0,15 Fe, Spur von As, Heyl; (11) ächt chinesische Gongbronze, hält noch eine Spur Nickel. Bergeron (*Mon. scientif.* 11, 1125; *J. B.* 1869, 1018). Vergl. Riche (*Compt. rend.* 69, 985; *J. B.* 1869, 1018).

d. *Bronzen für Maschinentheile:*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	98	91,3	90,09	88,8	90	86	84	83,3	80	75
Sn	2	8,7	9,91	11,2	10	14	16	16,7	20	25

(1) Spülpfropfen und Montirhämmer für Locomotiven, Lafond (*Mittheil. d. Gewerbever. f. d. Königr. Hannover* 1855, 31; *Chem. Centr.* 1855, 457); (2) Räder, in welche Zähne geschnitten werden; (3) gießt sich sehr scharf und schön, Haberland; (4) *Hartguß*; (5) kleine Räder bei Spinnmaschinen, Köchlin (*Dingl.* 27, 173); (6) Axenlager für Personenwagen und Locomotivaxen zu Seraing, Schmidt; (7) Wagenradbüchsen; (8) Stempel für Goldarbeiter; (9) und (10) chinesischer Hartguß. — 1 bis 10 bei Bischoff.

e. *Andere Bronzen:*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	87,95	87,89	88,81	88,34	84,25	94,15	86,77	90,27	85,9	85,0	78,5
Sn	11,44	10,58	9,61	9,95	15,64	5,49	12,99	9,43	14,1	14,2	21,5
Fe		0,27	1,18	0,26	Spur	0,32			Fe u. Zn 0,8		

(1) Münze eines macedonischen Königs, Monse; (2) attische Münze, Ulick; (3) desgleichen. Held. 1 bis 3 (*J. pr. Chem.* 40, 374; *J. B.* 1847 u. 1848, 1035). (4) desgleichen, hielt noch 0,63 Proc. Pb, spec. Gew. 8,61; (5) ägyptische Münze (Ptolemäus IX.), spec. Gew. 8,81; (6) antike Münze (Hiero I.), spec. Gew. 8,72; (7) desgleichen (Alexander d. Gr.), spec. Gew. 8,69; (8) desgleichen (Philipp III.), spec. Gew. 8,71. 4 bis 7, Phillips (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 252; *J. B.* 1851, 683). (9) gallisches Beil, zu Antifer bei Étretat 1842 gefunden; (10) etruskisches Gefäß; (11) antiker Spiegel, auf dem gallo-römischen Begräbnißplatz zu Cany 1849 gef. 9 bis 11, Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 252; *J. B.* 1853, 725).

	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cu	94,70	92,40	87,10	92,51	89,69	85,62	91,79	90,18	89,93
Sn	4,70	5,20	11,64	6,08	9,58	10,02	8,17	9,89	9,19
Fe	0,26	0,42	0,24	0,51	0,33	0,44	Spur		0,33
S	0,17	0,33	0,33	0,41					

(12) celtische Hacke von Jizinoves, hielt noch 0,14 Proc. As; (13) desgleichen von Duba, hielt noch 1,39 Proc. As; (14) Ring von Stockau; (15) gewundener Stab von Judenburg. 12 bis 15, Hawranek (*Wien. Akad. Ber.* 9, 273; *J. B.* 1853, 725). (16) Schwertklinge, unter der Chertseybrücke in der Themse gefunden; (17) und (18) desgleichen aus Irland; (19) und (20) Streitäxte. 16 bis 20, Phillips.

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu	92,59	85,41	91,91	90,57	94,63	98,92	96,62	99,00	90,20	88,67	93,00
Sn	6,33	12,13	6,85	8,23	4,31	1,08	3,38	0,32	9,64	10,10	6,35
Fe	0,99	0,62	0,44	0,28	0,41			0,34	0,05	0,28	0,18

(21) bis (24) antike Bronzen, in Oldenburg gefunden, ERDMANN (*J. pr. Chem.* 69, 213; *J. B.* 1857, 621); (21) roh gearbeitete Statuette; (22) schön gearbeitete Statuette, hielt noch 1,09 Proc. Pb; (23) Meißel; (24) Lanzenspitze; (25) celtische Bronze aus Ploskovic in Böhmen, hielt noch 0,65 Proc. Ag, STOLBA (*Ber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. in Prag,* 27. Febr. 1860; *J. B.* 1860, 686); (26) antike Münze (Domitian), COMMAILLE (*J. Pharm.* [3] 44, 5; *J. B.* 1863, 726); (27) andere antike Münze, COMMAILLE; (28) bis (31) antike, aus Sibirien stammende Messer. STRUVE (*N. Petersb. Acad. Bull.* 9, 282; *J. B.* 1866, 841).

	32	33	34	35
Cu	88	77,60	80,27	73,00
Sn	12	22,02	19,66	26,74

(32) celtische Gefäße, Schwerter und Speere, CLARKE (*Ann. Phil.* 7, 73); (33) Pfeilspitze aus einem ägyptischen Grabe; (34) gegossener Sarg vom Altai an der chinesischen Grenze; (35) anderer Sarg. GÖBEL (*Schw.* 60, 407). Vergl. Kupfer-Blei-Zinn (III, 725).

Ueber andere Analysen antiker Bronzen siehe besonders: FELLENBERG (*Mitth. d. naturf. Ges. zu Bonn* 1860 u. 1861), LENZ (*Dessen Mineralogie d. alten Griechen u. Römer*), GÖBEL (*Dessen Einfluß d. Chemie f. Ermittel. d. Völker d. Vorzeit*), HÜHNEFELD u. PICHT (*Dessen Rügens metall. Denkmäler d. Vorzeit*), BISCHOFF (*Das Kupfer u. seine Legir.*, Berlin 1865).

B. *Zinnsaures Kupferoxydul.* — Die Lösung des Zinnchlorürs in Kalilauge giebt mit salpeters. Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag, der bei Luftabschluß gelb, dann zu rothem gewässertem zinns. Kupferoxydul wird. Dieser geht an der Luft in Kupferoxydhydrat und Zinnoxydhydrat [oder in zinns. Kupferoxyd? GMELIN] über. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 129). Vergl. D.

C. *Zinnsaures Kupferoxyd.* $CuO^2.SnO,3H^2O$. — Aus Kupferoxydsalzen durch zinnsaures Kali. Grün. MOBERG.

D. *Zinnsaures Kupfer- und Zinnoxydul.* — Man vermischt die (mittelst Weinsäure dargestellten) ätzend alkalischen Lösungen von Zinnoxydul und Kupferoxyd, so daß die erstere im Ueberschuß bleibt (vergl. III, 602). Die sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit scheidet nach längerem Stehen Kupferoxydul aus, bei allmählichem Erhitzen zum Sieden dagegen Salz D als schwarzes (getrocknet grünliches) fein zertheiltes Pulver, in welches auch bereits abgeschiedene Kupferoxydul übergeht. Vergl. auch III, 593 und A (III, 716). Verliert bei 100° 4,73 Proc. Wasser (Rechn. für $2H^2O$ = 4,53). In höherer Temperatur oxydirt sich das Salz unter Feuererscheinung zu einer Verbindung von Zinnsäure mit Kupferoxydul. Ammoniak, sowie verdünnte Säuren zersetzen langsam, conc. Salzsäure zerlegt vollständig in Kupfer, Zinnchlorür und -Chlorid und Kupferchlorür. LENSSEN (*J. pr. Chem.* 79, 90; *J. B.* 1860, 182).

			LENSSEN (Mittel).
2 Cu	127	16,16	17,06
4 Sn	472	60,14	58,73
6 O	96	12,23	
5 H^2O	90	11,47	11,89
$Cu^2O,3SnO,SnO^2,5H^2O$	785	100,00	

Eine Legirung von 96 Proc. Kupfer, 4 Zinn und 1 Aluminium hat die Zähigkeit der gewöhnlichen Kanonenbronze, ist aber härter, und hämmerbar wie Messing. TISSIER.

E. *Kupfer-Zinn-Antimon.* — *Lagermetall.* — Man bringt zuerst das Kupfer in Fluß, fügt dann das Antimon, darauf $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Zinns hinzu und schließlich nach sehr sorgfältigem Durchrühren den Rest des Zinns. KARMARSCH (*Dingl.* 130, 41). — Besonders empfohlen wurden folgende Legirungen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu	2	5,57	3,70	5	6,25	9	9,76	7,69	21,44	2,8	80—81	87
Sn	90	86,81	88,89	80	81,25	73	70,73	76,92	71,42	77,8	18—17	12
Sb	8	7,62	7,41	15	12,50	18	19,51	15,39	7,14	19,4	2 2	1

(1) nach Versuchen in der k. bayer. Wagenbauanstalt zu Nürnberg, Pauli (*Dingl.* 130, 171, mit vielen Details); (2), Kirchweger (*Mittheil. d. Gewerbever. f. d. Königr. Hannover* 1854, 201; *J. B.* 1854, 779); (3) bis (9) nach Karmarsch (*Dingl.* 130, 39); (9) englisches, Karmarsch; (10) *Asberry's Patentmetall*, Baumgärtl; (11) Metall für Dampfpfeifen, (12) für Ventilkugeln. Lafond (*Mittheil. d. Gewerbever. f. d. Königr. Hannover* 1855, 31).

Das *Britanniametall* (III, 157) hält gewöhnlich kleine Mengen (bis etwa 2 Proc.) Kupfer.

F. *Kupfer-Zinn-Wismuth.* — *Metal d'Alger*, sehr weiß, politurfähig, hart, luftbeständig, volltönend, zu Tischklingeln, hält 2,4 Proc. Kupfer, 97 Zinn, 0,6 Wismuth. Kästner (bei *Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 312).

G. *Kupfer-Zinn-Wismuth-Antimon.* — Die bessere Art von *Pewter* (III, 157), bei welcher man auf 100 Th. Zinn 8 Antimon, 2 Wismuth und 2 oder 8 Th. Kupfer nimmt. Bolley. — Zu Engström's *Tutania* werden 8 Th. Antimon, 1 Wismuth, 4 Kupfer geschmolzen unter 100 Zinn gemischt. Bischoff.

H. *Kupfer-Zinn-Zink.* — Die Legirungen sind um so nerviger, hämmerbarer, leichter zu feilen und drehen, je mehr Kupfer sie enthalten. Bei weniger als $^2/_3$ Kupfer gehen sie in Weiß über, werden trocken, hart und spröde. Das Gemisch aus 50 Th. Kupfer, 25 Zinn, 25 Zink ist zerbrechlicher als Glas und hat die Eigenschaften der einzelnen Metalle vollständig verloren. Bei Gegenwart von Zink werden die Bronzen sehr brauchbar, selbst mit nur 75 Proc. Kupfergehalt. Vergl. Kupfer und Zinn (III, 716). Die Legirungen aus 84 Cu, 5 Sn, 11 Zn, oder aus 83 Cu, 5 Sn, 12 Zn sind orangeroth; die aus 81 Cu, 4 Sn, 15 Zn und aus 78 Cu, 4 Sn, 18 Zn sind orangegelb, die aus 73 Cu, 4 Sn, 23 Zn desgleichen, heller; die aus 70 Cu, 3 Sn, 27 Zn und aus 65 Cu, 3 Sn, 32 Zn hellgelb. Guettier. Ueber Eigenschaften des Kupfer-Zinn-Zinks s. auch Marggraf (*Dumas, Handb. d. angewandten Chemie* 2, 56; *Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 217).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	74,1	80,0	5,61	5,69	85,79	80	89,55	90,1	71,1	90	82,1	79,1	5,5	7,4
Sn	3,7	8,0	15,78	17,47	4,93	3	2,99	4,6	4,5	8	12,8	13,1	14,5	14,9
Zn	22,2	10,5	78,24	76,14	9,78	17	7,46	5,3	24,4	2	5,1	7,8	80,0	67,7

(1) für Eisenbahngegenstände, welche Stöße auszuhalten haben (*Dingl.* 123, 463; *J. B.* 1849, 639). Ueber Legirungen für ähnliche Zwecke s. besonders die Zusammenstellung bei Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.* 219 f.). (2) hartes Messing, Berthier; (3) für (Druck-?) Walzen, Reindel (*Ann. Pharm.* 89, 225; *J. B.* 1854, 780); (4) englisches Zapfenlagermetall, hält eine Spur Blei (*Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure* 1861, 5, 278; *J. B.* 1861, 895); (5) messinggelbes, hartes, elastisches Metall der Compositionsräckeln; wird beim Umschmelzen zinnweiß und spröde, Lenssen (*J. pr. Chem.* 85, 98; *J. B.* 1862, 657); (6) französischer Tombak zu Gewehrbeschlägen, Dussaussoy (*Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 199); (7) Melanchthonstatue in Wittenberg und Statue Friedrich Wilhelm IV. in Cöln, von Gladenbeck; (8) Blücherstatue in Berlin von Lequine; (7) und (8) bei Bischoff (*a. a. O.*); (9) *Jackson's Metall*, sehr geschmeidig; (10) für feine Gewichte; (11) für Meß- und andere mathematische Instrumente; (12) für feinere Gußgegenstände, Luxuswaaren; (13) Fenton's Antifrictionsmetall; (14) englisches Lagermetall (*Gewerbevereinsbl. d. Prov. Preußen* 1848, 29; *Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 306).

I. *Kupfer-Zinn-Zink-Antimon.* — *Weißes Metall*, sehr spröde, zu Gußwaaren und Knöpfen, hält 10 Th. Cu, 20 Sn, 6 Zn, 64 Sb. Bischoff.

K. *Kupfer-Zinn-Zink-Wismuth.* — Zur Verzinnung des Eisens eignet sich eine Legirung aus 5,1 Proc. Cu, 76,9 Sn, 10,3 Zn, 7,7 Bi. Sehr weiß, hart und klingend. Bischoff.

Das Britanniametall und das Pewter (III, 157) halten häufig außer wenig Kupfer auch einige Proc. Antimon und Wismuth.

Kupfer und Thallium.

A. *Kupferthallium.* $CuTl^2$. — Beim Eintragen von Thallium in schmelzendes Kupfer, wobei sich ein großer Theil des ersteren verflüchtigt, gelingt es Legirungen zu erhalten, die bei größerem Thalliumgehalt weiß, bei geringerem goldgelb erscheinen. Die 5 Proc. Kupfer haltende Legirung ist hart und kaum hämmerbar. Crookes. — 1 At. Cu mit 2 At. Thallium vereinigen sich unter Borax erst bei beginnender Weißgluth. Die Legirung ist lichtmessinggelb, weich, mit dem Messer zu schneiden und auf frischen Schnittflächen gelb bis röthlichgelb anlaufend. Verdünnte Schwefelsäure greift nur das Thallium an, wenig conc. Salpetersäure löst die Legirung leicht und vollständig mit blauer Farbe, während sich Krystalle des schwerlöslichen salpeters. Thalliumoxyduls ausscheiden. Carstanjen (*J. pr. Chem.* 102, 84).

B. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Thalliumoxydul.* — Kleine, ziemlich blaß grüne, isolirte Krystalle. Monoklinisch. Zersetzt sich sehr leicht beim Versuche es umzukrystallisiren. Verliert bei 100° 9,62 Proc. Wasser (4 At. = 9,33), bei 150° 12,50 (5 At. = 11,67), bei 185° 14,30 Proc. (6 At. = 14,00). Willm (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 55).

			Willm.
CuO	79,4	10,30	9,51
Tl^2O	424	54,96	54,80
2 SO^3	160	20,74	21,20
6 H^2O	108	14,00	14,30
$Cu.O^2.SO^2,Tl^2.O^2.SO^2,6H^2O$	771,4	100,00	99,81

C. *Selenkupferthallium.* — Natürlich als *Crookesit.* — Bleigrau, dicht, von der Härte des Kupferglanzes und dem spec. Gew. 6,9. — Hält 16,27 bis 18,55 Proc. Tl, 44,21 bis 46,55 Cu, 1,44 bis 5,09 Ag, 0,63 bis 1,28 Fe, 30,86 bis 32,10 Se. — Auch im Eukairit und Berzelianit von demselben Fundort (Skrikerum) finden sich Spuren Thallium. Nordenskjöld (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1866, 361; *J. B.* 1867, 274, 977).

D. *Dreifach-Chlorthalliumkupfer.* — Beim Verdunsten der gemischten Lösungen von Kupferchlorid und Dreifach-Chlorthallium erhält man zweierlei Krystalle, weiße Prismen und grüne matte Krystalle. Die letzteren hielten 38,23 Proc. Chlor (Rechn. für $CuCl^2,2TlCl^3$ = 37,60). Willm.

E. *Dreifach-Jodthallium-Kupferjodid-Ammoniak.* — Wird die rothgelbe Lösung von Thalliumjodür in mit Jod versetzter Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und diese Lösung in Antheilen zu der ziemlich verdünnten, schwach erwärmten Lösung von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak gesetzt, so fallen schöne glänzende braunrothe, oft centimeterlange Nadeln nieder, durch kaltes Wasser schnell zu waschen, zu pressen und neben Chlorcalcium zu trocknen. Läßt beim Erhitzen auf 120° 54,82 Proc. Thalliumjodür und Kupferjodür (Rechn. 54,80). — Zersetzt sich bei längerem Auswaschen theilweise; so wirkt auch Ammoniak, worin es sich theilweise löst. Löst sich mit grünlichgelber Farbe in Weingeist. Beim Erwärmen mit Zink und Wasser geht alles Jod in Lösung, während

Kupfer und Thallium metallisch beim Zink bleiben. S. M. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 6, 82).

			Jörgensen (Mittel).	
4 NH^3	68	4,37		
Cu	63,5	4,08	4,35	
2 Tl	408	26,23	25,75	
3 J	381	24,49	24,70	65,25
5 J	635	40,83		
$4NH^3,CuJ^2,2TlJ^3$	1555,5	100,00		

Kupfer und Blei.

A. *Kupferblei.* — Durch Zusammenschmelzen in starker Rothglühhitze und rasches Abkühlen, um die Trennung in zwei Legirungen zu hindern. — Röthlichgrau, wenig streckbar, oder spröde. Scheint ein Gemenge zu sein von einer kupferreicheren strengflüssigeren und von einer bleireicheren leichtflüssigeren Verbindung, welche letztere beim schwachen Erhitzen ausfließt. *Saigerung.* Für Bleche und Tafeln empfiehlt Guettier (*Monit. industr.* 1848, 1261; *Dingl.* 114, 280) gleiche Theile Kupfer und Blei; als Hartloth für Kupfer Domingo 83,4 Th. Kupfer und 16,6 Blei. — Erhitzt man das Gemisch mit Vitriolöl und unterbricht die Wirkung zur rechten Zeit, so ist alles Kupfer angegriffen, das Blei unversehrt. Brault u. Poggiale (*J. Pharm.* 21, 140). — Kleine Mengen Blei vermindern sowohl in der Kälte als in der Glühhitze die Ductilität des Kupfers. Bei 0,1 Proc. Blei ist das Kupfer noch zu gewöhnlichen Zwecken brauchbar, aber nicht für feine Bleche und Dräthe; bei 0,3 Proc. Blei ist es noch besser kalt als heiß zu bearbeiten, wo es sogleich Kantenrisse erhält; bei 1 Proc. ist es völlig unbrauchbar. Karsten.

Eine 1847 auf dem merovingischen Begräbnißplatz zu Londinières gefundene Schnalle hielt 72 Proc. Kupfer und 28 Blei. Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 252; *J. B.* 1853, 725).

B. *Kupferoxydul-Bleioxyd.* — Das Bleioxyd läßt sich mit Kupferoxydul zusammenschmelzen. Diese Verbindung entsteht auch: 1. Wenn man Kupferoxyd mit einer angemessenen Menge Blei zusammenschmelzt; bei überschüssigem Blei bildet sich zugleich eine Verbindung von Blei mit wenig Kupfer; — 2. wenn man Kupfer mit Bleioxyd schmelzt, unter gleichzeitiger Bildung von Kupferblei; doch wird auch bei sehr überschüssigem Kupfer nicht alles Blei reducirt. In diesen Fällen tritt etwa vorhandenes Silber völlig in das Kupferblei. Karsten (*Schw.* 66, 395).

C. *Kupferoxyd-Bleioxyd.* — Entsteht als eine dunkle geschmolzene Masse bei der Cupellation kupferhaltenden Silbers mit Blei.

D. *Schwefelkupferblei.* — a. $9Cu^2S,2PbS$. — Die Mischung von 1 Th. Bleiglanz mit 3 Kupfersulfür zeigt nach dem Weißglühen im Kohlentiegel ähnliche Textur wie der Bleiglanz. Fournet. — b. $3Cu^2S,PbS$. — Der *Alisonit* ist tief indigblau, spec. Gew. 6,1, Härte 2,5 bis 3. Analyse: Field (*Sill. Am. J.* [2] 27, 387; *Chem. Soc. J.* 14, 160; auch *Dana's Syst.*, 5. Ed., 84). — c. $9Cu^2S,5PbS$. — Als blumig-blättriges bleigraues Hüttenproduct vorgefunden. Cotta (*Dessen Gangstudien* 2; *J. B.* 1851, 827 mit Analyse von Plattner). — d. $3Cu^2S,2PbS$. — Gleiche Theile Bleiglanz und Kupfersulfür liefern, wie a behandelt, eine schwarze, strahlige, dem Kupfersulfür ähnliche Masse. Fournet. — Kupfer, auch in großem Ueberschuß angewandt, entzieht dem Bleiglanz beim Zusammenschmelzen nicht allen Schwefel, sondern bildet jedesmal Kupferblei und eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefelblei. Karsten.

E. *Unterschwefligsaures Kupfer-Bleioxyd?* — Unterschwefligs. Bleioxydkali giebt mit essigs. Kupferoxyd einen hellgrünen Niederschlag, der an der Luft dunkelbraun wird, und beim Erhitzen in der Retorte in Wasser, schweflige Säure und einen schmelzenden, dann erstarrenden Rückstand von rother Oberfläche zerfällt. Die über

dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hält Kupfer und Blei und schwärzt sich beim Erhitzen. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 314).

F. *Schwefelsaures Kupfer-Bleioxyd.* PbO,CuO,SO^3,H^2O. — Der *Linarit* krystallisirt monoklinisch, die Krystalle in der Richtung der Orthodiagonale verlängert. In der Zone dieser Axe liegen die Pinakoide $0P$ und $\infty P\infty$ und die Hemiorthodomen $^1/_8P\infty$, $^2/_3P\infty$, $^5/_6P\infty$, $P\infty$, $^3/_2P\infty$, $2P\infty$, $^9/_2P\infty$, $7P\infty$, $-P\infty$; in der Zone der Hauptaxe außer $\infty P\infty$ noch ∞P, $\infty P2$, $\infty P\grave{\infty}$; in derjenigen der Klinodiagonale außer den Pinakoiden $0P$ und $\infty P\grave{\infty}$ noch die Klinodomen $P\grave{\infty}$, $^1/_2P\grave{\infty}$. Untergeordnet sind die Hemipyramiden $2P$, $2P2$, $^8/_3P^4/_3$, $^8/_7P\infty$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) $= 61^0 36'$; $0P : P\grave{\infty} = 141^0 5'$; $0P : \infty P\infty = 77^0 27'$; $0P : P\infty = 102^0 33'$; $0P : -P\infty = 156^0 57^1/_2'$; $0P : \infty P = 96^0 23'$. Hessenberg (*Min. Notizen* 7). Vergl. ferner Kokscharow (*Min. Rußl.* 4, 139; 5, 106), Peters (*Wien. Akad. Ber.* 44, 168). Spec. Gew. 5,3 bis 5,45, Härte 2,5. Glas- oder diamantglänzend, tief azurblau, durchscheinend. Analysen: Brooke (*Ann. Phil.* [2] 4, 117), Thomson (*Phil. Mag.* [3] 17, 402), v. Kobell (*J. pr. Chem.* 83, 454). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 663.

G. *Schwefelsaures Bleioxyd mit kohlens. Blei- und Kupferoxyd.* $6Pb.O^2.SO^2$, $4Pb.O^2.CO,3Cu.O^2.CO$. — Der *Caledonit* krystallisirt rhombisch; die Krystalle, ausgedehnt nach der Brachydiagonale, sind durch Vorwalten von $0P$ von tafelförmigem Habitus. In der Mittelkantenzone der Grundform liegen ∞P, $2P$, P, $^2/_3P$, $0P$. Außerdem $\infty P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$; $P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$. — $\infty P = 95^0$; $0P : P\bar{\infty} = 123^0 9'$; $0P : P\breve{\infty} = 125^0 9'$; $0P : 2P\bar{\infty} = 108^0 5'$; $0P : ^2/_3P = 125^0 50'$; $0P : P = 115^0 43'$; $\infty P : \infty P\breve{\infty} = 132^0 30'$; P (Polkanten) $= 105^0$, $96^0 45'$. Spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$ ziemlich deutlich, nach ∞P und $0P$ undeutlich. Spec. Gew. 6,4, Härte 2,5 bis 3. Tief span- oder bläulichgrün, harzglänzend, durchscheinend. Analyse: Brooke (*Edinb. Phil. J.* 3, 117; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 626).

H. *Selenkupferblei.* — Beim Zusammenschmelzen von Selenblei mit Halbselenkupfer (durch heftiges Glühen von Kupfer mit Selen dargestellt) erhält man ein leichter als Halbselenkupfer schmelzbares Gemisch. Dasselbe vermag noch mehr Selen aufzunehmen, ohne es beim Glühen in verschlossenen Gefäßen zu entwickeln. H. Rose. — Der *Zorgit* ist derb oder körnig, von 7 bis 7,5 spec. Gew., Härte 2,5, metallglänzend, dunkel oder hell bleigrau, bisweilen röthlich. Zeigt sehr wechselnde Zusammensetzung, $Pb^4Cu^4Se^7$ oder $Pb^9Cu^4Se^{12}$ oder Pb^5CuSe^6, mit kleinen Mengen Eisen und Silber. Analysen von H. Rose (*Pogg.* 3, 288) und Kersten (*das.* 46, 265); auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 43.

I. *Chlorkupferblei mit Kupfer-Bleioxyd?* — Der *Percylit* krystallisirt in himmelblauen kleinen Würfeln, daneben erscheinen O, ∞O, $\infty O2$. Härte 2,5. Hält Blei, Chlor, Kupfer (im Atomverhältniß 2,66 : 0,84 : 0,77), auch Wasser und wahrscheinlich Sauerstoff. Percy (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 122).

K. *Vanadinsaures Kupfer-Bleioxyd.* — Natürlich als *Chileit.* — Dunkelbraun, erdig. Nach Abzug von etwas arsenphosphorsaurem Bleioxyd, mit welchem es zusammen vorkommt, etwa $3CuO,3PbO,V^2O^5$ nach der Analyse von Domeyko (*Ann. min.* [4] 19, 150; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 612).

L. *Chromsaures Kupfer-Bleioxyd.* $CuO,2PbO,2CrO^3$. — Natürlich als *Vauquelinit.* — Monoklinisch, in kleinen meist undeutlichen Krystallen der Combination $0P$, $-P$, $-P\infty$ von tafelartigem Habitus, die stets nach der Fläche $\infty P\infty$ als Zwillinge verwachsen sind. — $0P : -P\infty = 140^0$; $0P : 0P$ (an der Zwillingsgrenze) $= 134^0 30'$. Spec. Gew. 5,5 bis 5,78, Härte 2,5 bis 3. Diamant- bis harzglänzend, grün bis braun, bisweilen fast schwarz. Schwach durchscheinend bis undurchsichtig. Hält 10,8 Proc. CuO, 60,87 PbO, 28,33 CrO^3. Berzelius (*Afhandlingar* 6, 100; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 630).

Ein natürliches *chrom- und phosphorsaures Kupfer-Bleioxyd*, vielleicht ein unreiner Vauquelinit, wurde von John (*Jahrb. Min.* 1845, 67; *Dana's Syst.* 631) beschrieben.

M. *Arsensaures Kupfer-Bleioxyd.* $3CuO,PbO,As^2O^5,2H^2O$. — Natürlich als *Bayldonit.* — In kleinen warzigen Concretionen von 5,55 spec. Gew., Härte 4,5. Stark harzglänzend, gras- bis schwarzgrün; halbdurchscheinend. Hält 30,88 Proc. CuO, 30,13 PbO, 31,76 As^2O^5, 4,58 H^2O, 2,65 Fe^2O^3,CaO und Verlust. Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 265; *Dana's Syst.* 565).

N. *Antimonkupferblei.* — Ein Letternmetall, vorzüglicher als das gewöhnliche, zeigte sich aus 50 Proc. Pb, 22,23 Cu, 27,77 Sb und einer Spur Eisen zusammen-

gesetzt. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 18, 73). — Als Maschinenlagermetall wurde das Gemisch aus 8 Proc. Kupfer, 80 Blei, 12 Antimon empfohlen (*Deutsche Gewerbezeit.* 1861, 38).

O. *Dreifach-Schwefelantimon-Kupfersulfür-Schwefelblei.* $Cu^2.Pb^2.S^6.Sb^2$. — Natürlich als *Bournonit*. — Rhombische Krystalle von tafelartigem oder kurzprismatischem Habitus. Eine nicht seltene Combination zeigt folgende Flächen: 0P (vorherrschend), $P\breve{\infty}$, $P\bar{\infty}$, ∞P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$; nicht selten sind auch noch $\frac{1}{2}P\bar{\infty}$ und die Pyramiden P und $\frac{1}{2}P$. Zwillings-, Drillings- und Vierlingskrystalle nach ∞P. — $P\bar{\infty} : 0P = 136^\circ 17'$; $P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 133^\circ 43'$; $0P : P\breve{\infty} = 138^\circ 6'$; $P\breve{\infty} : \infty P\breve{\infty} = 131^\circ 54'$; $\infty P : \infty P = 93^\circ 40'$. Zirkel (*Wien. Akad. Ber.* 45, 431). Spaltbarkeit unvollkommen nach $\infty P\bar{\infty}$ und $\infty P\breve{\infty}$. Spec. Gew. 5,7 bis 5,9, Härte 2,5 bis 3. Metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz, undurchsichtig. Analysen: H. Rose (*Pogg.* 15, 573), Sinding (*Rammelsberg's Handwörterb.* 123), Rammelsberg (*Pogg.* 77, 253), Kuhlemann (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 8, 500), Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 14, 158), Dufrénoy (*Ann. min.* [3] 10, 371). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 97. — Der von Schrötter (*Zeitschr. Phys. Math.* 8, 284) als besonderes Mineral beschriebene *Wölchit* wurde von Rammelsberg (*Dessen Handb. d. Mineralchemie*, Leipzig 1860, 80) als ein unreiner Bournonit erkannt.

Der Zinkblende ähnliche Tetraeder, aus einer Verbindung von Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelantimon bestehend, wurden als Hüttenproduct gefunden. Cotta (*Dessen Gangstudien*, Freiberg 1851, 2).

P. *Schwefelwismuth-Kupfersulfür-Schwefelblei.* — a. $Cu^2.Pb^2.S^6.Bi^2$. — Natürlich als *Aikinit (Nadelerz)*. — Rhombisch, in dünnen, an den Enden undeutlich ausgebildeten Nadeln. $\infty P : \infty P = 110^\circ$. Auch derb. Spec. Gew. 6,1 bis 6,8, Härte 2 bis 2,5. Metallglänzend, schwärzlich bleigrau, blaß kupferroth angelaufen, undurchsichtig. Hält bisweilen Spuren von Nickel und Gold. Analysen: Frick (*Pogg.* 31, 529), Chapman (*Phil. Mag.* [3] 31, 541), Hermann (*J. pr. Chem.* 75, 452). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 100.

b. $Cu^2S,4PbS,8Bi^2S^3$. — Der *Chiviatit* kommt nur derb vor, in Massen, welche nach drei in einer Zone liegenden Richtungen spaltbar sind. Diese Spaltbarkeiten bilden Winkel von 153 und 133°. Metallglänzend, bleigrau, von 6,92 spec. Gew. Hält 2,42 Proc. Cu, 16,73 Pb, 60,95 Bi, 18 S, 1,02 Fe, 0,59 Unlösliches, Spuren von Ag. Rammelsberg (*Pogg.* 88, 320; *Dana's Syst.* 86).

Q. *Kupfer-Blei-Zink.* — Nägel zu Schiffsbeschlägen, welche aus 52,73 Proc. Cu, 4,72 Pb, 41,18 Zn bestanden, wurden bald vom Seewasser zerfressen. Percy (*Chem. Gaz.* 1850, 1; *J. B.* 1850, 637).

R. *Kupfer-Blei-Zinn.* — Antike Bronzen bestehen aus dieser Legirung.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	88,46	76,41	83,62	95,96	86,76	85,23	79,34	75,55	79,93	69,69	62,04	72,22	85,15	88,34
Sn	10,04	7,05	10,85	3,28	10,24	13,11	10,87	23,52	15,73	7,16	7,66	7,17	11,12	9,95
Pb	1,50	16,54	5,53	0,76	2,31	1,14	9,11	0,47	3,50	21,82	29,32	19,56	2,85	0,26

(1) alt-attische Münze, A. Mitscherlich; (2) atheniensische Münze aus der Römerzeit, E. Schmid; (3) atheniensische Münze, R. Wagner; (4) Münze Alexander d. Gr., Schmid; (5) Münze von demselben. Wagner. Analysen 1 bis 5 mitgetheilt von Erdmann (*J. pr. Chem.* 40, 374; *J. B.* 1847 u. 1848, 1034). (6) „Celt", bei Downs (Kings County) gefunden, Donovan (*Chem. Gaz.* 1850, 176; *J. B.* 1850, 638); (7) Trinkhorn von demselben Fundort, Donovan; (8) und (9) zwei Bronzeringe aus einem gallisch-römischen Grabe (2. Hälfte d. 4. Jahrh.), Salvétat (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 361; *J. B.* 1850, 638); (10) römisches As (500 v. Chr.), hielt noch 0,47 Proc. Fe, 0,57 Co, spec. Gew. 8,59; (11) Semis (500 v. Chr.), hielt noch 0,18 Fe, 0,23 Co, 0,19 Ni, spec. Gew. 8,64; (12) Münze von 500 v. Chr., hielt noch 0,40 Proc. Fe, 0,28 Co, 0,20 Ni; (13) Münze Philipp V. von Macedonien, hielt noch 0,42 Proc. Fe, spec. Gew. 8,59; (14) atheniensische Münze, hielt noch 0,26 Proc. Fe, 0,65 Co und Ni, spec. Gew. 8,61. 10 bis 14 untersucht von Phillips (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 252; *J. B.* 1851, 684).

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Cu	74,17	68,69	79,13	78,45	70,91	90,68	83,61	37,2	45,1	69,3	71,9
Sn	8,47	4,86	8,00	12,96	6,75	7,43	10,79	18,8	14,0	20,8	6,1
Pb	16,15	25,43	12,80	8,62	21,96	1,28	3,20	44,0	40,9	9,9	21,9
Fe	0,28	0,11	Spur		Spur	Spur	0,58	Spur			

(15) Münze des Pompejus, spec. Gew. 8,70; (16) Münze der Familie der Atilier (45 v. Chr.), spec. Gew. 9,02; (17) Münze des Julius und Augustus, spec. Gew. 8,64; (18) Münze des Augustus und Agrippa, spec. Gew. 8,65; (19) Münze der Stadt Samosata (212 n. Chr.), spec. Gew. 8,53; (20) Streitaxt, unter der Chertseybrücke in der Themse gefunden (wahrscheinlich aus vorchristlicher Zeit); (21) desgleichen. 15 bis 21 untersucht von Phillips *(a. a. O.)*. (22) Schnalle eines Säbelgehängs, 1850 auf dem merovingischen Begräbnißplatz zu Envermeu gefunden; (23) Ring, ebendas. gefunden, enthielt auch Spuren von Antimon; (24) Gürtelschnalle, 1851 auf dem merovingischen Begräbnißplatz zu Lucy bei Neufchâtel gefunden; (25) Klammer aus dem Mauerwerk der Kathedrale zu Rouen (14. Jahrh.). 22 bis 25 untersucht von Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 252; *J. B.* 1853, 725).

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Cu	88,8	85,1	84,9	89,5	89,0	88,8	71,4	63,39	71,48	87,42	88,05	89,07
Sn	10,3	11,5	10,5	9,6	10,2	8,0	14,3	19,05	23,59	6,37	7,23	7,62
Pb	0,9	3,4	4,6	0,9	0,8	3,2	14,3	17,29	4,04	6,21	4,72	3,31

(26) bis (31) antike Münzen, 1847 zu Saint-André-sur-Cailly gefunden, von Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 257; *J. B.* 1853, 725) untersucht; (26) mit dem Bilde Aug. Domitianus Consul, (27) mit dem des Imper. Cäsar Nerva Trajan. Aug. German., (28) mit dem des Marcus Antonius Aug. Imper., (29) mit dem des Marcus Aurel. Commodus Aug., (30) mit dem des Alex. Severus, (31) mit dem des Philippus Aug. Pater Imper. — (32) *Karakane*, japanesisches Glockenmetall, aus 5 Th. Kupfer, 1 Zinn und 1 Blei bestehend, Pumpelly (*Sill. Am. J.* [2] 42, 43; *J. B.* 1866, 843); (43) altrömischer Metallspiegel, spec. Gew. 9,21, Souchay (*J. pr. Chem.* 82, 275; *J. B.* 1861, 894); (34) alte Glocke aus Ziegenhain bei Jena, hält noch 0,12 Proc. Ag, Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] 101, 142; *J. B.* 1860, 686); (35) bis (53) antike Münzen nach Commaille (*J. Pharm.* [3] 44, 5; *J. B.* 1863, 726): (35) Heliogabal, (36) Pupienus, (37) Otacilia; Philipp I.

	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Cu	91,90	93,53	94,00	95,84	88,72	69,65	84,32	88,10	80,00	80,96	74,11 [3])
Sn	5,68	3,43 [1])	3,75 [2])	2,23	5,85	5,98	6,18	4,70	9,10	8,80	6,94
Pb	2,42	3,04	2,25	1,93	5,43	24,37	9,50	7,20	10,90	10,24	18,95

[1]) Spuren von Au und Fe. — [2]) Spur von Au. — [3]) Spur von Zn.

(38) und (39) Aurelian, (40) Probus, (41) Maximilianus Hercules, (42) Maxentius, (43) ohne Angabe, (44) Antonin, (45) Commodus, (46) Gordianus II., (47) Philipp I., (48) Philipp II.

	49	50	51	52	53
Cu	94,64	87,96	83;55	84,53	68,52
Sn	1,56	4,35	1,42	6,82	3,48
Pb	4,80	7,69	14,76	8,65	28,00

(49) Constantin I.?, (50) und (51) Constantin II.?, (51) mit Spuren von Fe und Co, (52) Justinian?, (53) mauritanische Denkmünze (Juba II.).

S. *Kupfer-Blei-Zinn-Antimon.* — Für Eisenbahnbetriebsgegenstände, welche besonders der Reibung ausgesetzt sind, wurde empfohlen eine Legirung von 20 Th. Kupfer, 4 Zinn, 0,5 Antimon, 0,25 Blei (*Dingl.* 113, 463; *J. B.* 1849, 639). — Englisches *Letternmetall* für gewöhnliche größere Schrift hält nach Varrentrapp (*Mittheil. f. d. Gewerbever. d. Herz. Braunschw.* 1864, 12; *J. B.* 1865, 770) 69,2 Proc. Blei, 19,5 Antimon, 9,1 Zinn, 1,7 Kupfer. Das gewöhnliche deutsche Metall läßt sich nach Demselben erheblich verbessern, wenn man zu 30 Th. desselben 1 Th. einer Legirung von 2 Th. Zinn, 1 Kupfer, 5 Blei und 2 Antimon zusetzt.

T. *Kupfer-Blei-Zinn-Zink.* — a. *Statuenbronze.* — Von sehr wechselnder Zusammensetzung. S. die Analysen 8 bis 15 und Kupfer-Zinn-Zink (III, 721). Ferner *Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbsfleißes in Preußen* 1864, 27; auch Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.* 210). — Ueber die Zusammensetzung verschiedener Theile derselben Gußmasse s. die Analysen 24 bis 26. — b. *Biderymetall* in Indien, wird erhalten durch Vereinigung von 2 Th. Zinn, 4 Blei und 16 Kupfer und Zusammenschmelzen von 3 Th. dieses Gemisches mit 16 Th. Zink. Wilkins (*Ann. Phil.* 2, 471). Nach Heine (*Bischoff*, *Das Kupfer u. s. w.* 313) hält Bidery 11,8 Proc. Cu, 1,5 Sn, 83,8 Zn, 2,9 Pb; nach Hamilton (*Le Technologiste* 1850, 196) 3,6 Proc. Cu, 93,2 Zn, 3,2 Pb.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	62,62	17,00	75,76	89,76	64,4	70,0	80,0	91,40	89,62	82,45	83	75	89,16	84,20
Sn	2,64	0,50	3,14	5,50	17,6	17,5	10,1	1,70	5,70	4,10	2	3	10,24	3,55
Pb	8,69	0,25	3,60	3,89	8,6	9,0	4,3	1,37	0,48	3,15	1	2	0,10	0,75
Zn	24,64	1,00	17,49	1,35	8,0	3,5	5,6	5,53	4,20	10,30	14	20	0,49	11,50

(1) Nägel zu Schiffsbeschlägen, welche auch bei längerer Einwirkung dem Seewasser widerstehen. Percy (*Chem. Gaz.* 1850, 1; *J. B.* 1850, 637). Vergl. Kupfer-Blei-Zink (III, 725). (2) Legirung für Eisenbahnbetriebsgegenstände, welche der Hitze ausgesetzt werden sollen. Die übrigen Metalle sind für sich zusammenzuschmelzen und dann dem Kupfer zuzusetzen (*Dingl.* 113, 463; *J. B.* 1849, 639). (3) und (4) zwei Sorten Kanonenmetall. Reichelt (*Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern* 1852, 647; *J. B.* 1852, 770). (5) Legirung für Compositionsfeile, durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Kupfer, 2 Zinn, 1 Zink und 1 Blei unter Borax zu erhalten. A. Vogel d. J. (*Dingl.* 136, 458; *J. B.* 1855, 851). (6) Karakane, japanesisches Glockenmetall. Pumpelly (*Sill. Am. J.* [2] 42, 43; *J. B.* 1866, 843). (7) *British bell Metal.* Thomson (*Ann. Phil.* 2, 209). (8) Reiterstatue Ludwig XIV., d'Arcet; (9) Statue Henri IV, d'Arcet; (10) Reiterstatue Ludwig XV., d'Arcet; (11) Minervastatue in Paris; (12) Napoleonsstatue; (13) Vendômesäule; (14) Lessingstatue in Braunschweig (Bleigehalt zufällig).

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Cu	81,0	82,00	64,50	82,0	78	85,67	79,15	86,92	88,58	83,37	82,28	83,33
Sn	6,5	2,50	0,25	3,0	2	1,14	4,97	0,72	1,80	4,48	4,75	4,28
Pb	2,5	0,25	2,75	1,5	2	1,73	9,18	1,10	2,28	3,99	4,32	3,96
Zn	10,0	18,00	32,50	18,0	18	10,83	6,27	10,97	7,56	6,42	7,07	6,26

(15) der Löwe vom Burgplatz zu Braunschweig; (16) bis (19) Bronze für Gegenstände, welche vergoldet werden sollen, d'Arcet; (20) Münze des Titus, enthielt noch 0,74 Proc. Fe, spec. Gew. 8,30, Phillips; (21) Münze des Hadrian, hielt noch 0,23 Proc. Fe, spec. Gew. 8,83, Phillips; (22) desgl., hielt noch 0,3 Proc. Ag, 0,18 Fe, Spuren von As und Sb, spec. Gew. 8,778, Genth (*Journ. of the Franklin Instit.* [3] 36, 261; *J. B.* 1858, 646); (23) Münze des Trajan, hielt noch 0,21 Proc. Ag, 0,29 Fe, spec. Gew. 8,745, Genth; (24) bis (26) Proben verschiedener Stellen einer colossalen Statue, und zwar (24) von der höchsten Stelle des Gusses, wo das Metall am langsamsten erkaltet (diese Probe war ungleichartig in Folge der Ausscheidung einer weißen Legirung); (25) von dem untersten Einguß, wo das Metall zuerst erkaltet; (26) von der Mitte der Statue. Die unter (25) und (26) untersuchten Proben zeigten sich homogen, alle enthielten außerdem 0,42 bis 0,48 Proc. Eisen, 0,28 bis 0,30 Schwefel und Spuren von Antimon. Hambly (*Chem. Gaz.* 1856, 216; *J. B.* 1856, 779).

	27	28	29	30	31
Cu	84,90	86,49	85,98	80,70	77,2
Sn	1,03	6,76	12,64	9,44	3,4
Pb	13,00	1,44	1,09	7,68	13,2
Zn	1,07	4,41	0,51	1,92	5,0

(27) römische Bronzenadel, 1864 in Southwark gefunden, Church (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 215; *J. B.* 1865, 768); (28) celtische Armspange, bei Aboyne gefunden, Church; (29) alte Bronze in den Knochenhöhlen von Perigord gefunden, Terreil (*Bull. soc. chim.* [2] 3, 110; *J. B.* 1865, 768), nebst Analyse der aufsitzenden 1/2 mm. dicken

Patina); (30) antike Victoriastatue, bei Brescia gefunden, ARNAUDON (*Bull. soc. chim.* 26. Oct. 1860; *J. B.* 1860, 686); (31) cochinchinesische Kanone. Hielt noch 1,2 Proc. Fe und Spuren von Arsen. ROUX (*Compt. rend.* 52, 1046; *J. B.* 1861, 894).

Kupfer und Eisen.

A. *Kupfereisen.* — Die Verbindung gelingt schwierig. — 100 Th. Kupfer lassen sich mit 1 bis 100 und mehr Theilen Stabeisen zusammenschmelzen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen gleich sind; je mehr aber die Menge des Eisens die des Kupfers übertrifft, desto blasser wird das Gemisch auf dem Bruche. Das Gemisch von 2 Th. Kupfer und 1 Eisen hat große Festigkeit; bei mehr Eisen nimmt die Härte zwar zu, aber die Festigkeit ab, und der Bruch wird dann blättrig. — Aus Kupferkiesen lassen sich solche Legirungen nach abweichenden Verhältnissen darstellen: Eine dieser Art zeigte sich außen kupferroth, von blassem gleichförmigem Bruche und magnetisch. Eine andere außen kupferroth ins Graue, von tief kupferrothem und blättrigem Bruche, magnetisch, mit eingemengten einzelnen Kupferkörnern und wenigen Eisenkörnern. Eine dritte war eisenfarbig, hart, von blättrigem Bruche, stark magnetisch und zeigte einzelne Kupferkörner und viel Eisenkörner. MUSHET (*Phil. Mag. J.* 6, 81). — Nach früheren Angaben ist das Kupfereisen grau, wenig dehnbar, strengflüssiger als Kupfer, und selbst bei Gehalt von nur $^1/_{10}$ Eisen magnetisch. — Die Rothbrüchigkeit des Eisens scheint bisweilen von beigemischtem Kupfer herzurühren. — Eine sehr alte Buddhastatue aus den Ruinen eines Tempels bei Sooltangunge am Ganges hielt 91,02 Proc. Cu, 7,59 Fe, 0,02 Ag, 0,005 Au, 0,51 S, 0,08 As, 0,29 Unlösliches, Spuren von Ni und Mn. Spec. Gew. 8,29 bei 15°. FORBES (*Chem. News* 10, 1; *J. B.* 1865, 769). — Einen antiken aus Sibirien stammenden Schmuckgegenstand von 7,224 spec. Gew. fand STRUVE (*N. Petersb. Acad. Bull.* 9, 282; *J. B.* 1866, 841) aus 89,7 Proc. Cu, 9,1 Fe, 0,63 Sn zusammengesetzt.

Ein durch Fällung bereitetes geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft strömenden Wasserstoffstrahl gehalten, wird und bleibt glühend wie Platinschwamm. MAHLA (*Ann. Pharm.* 81, 255; *J. B.* 1852, 340).

B. *Kohlenstoff-Kupfereisen.* — Kohlenstoff erschwert die Verbindung von Eisen und Kupfer. MUSHET. — Das Kupfer macht den Stahl schlechter, FARADAY u. STODART, und bei mehr als 2 Proc. spröde. BRÉANT. — a. 19 Th. Stahl, mit 1 Th. Kupfer zusammengeschmolzen, geben ein Gemisch von strahlig-krystallischer Oberfläche, härter als Gußstahl, aber nicht brauchbar, da es keine Schneide annimmt; das Kupfer läßt sich im Gemisch erkennen. — b. 10 Th. Stahl auf 1 Kupfer; weniger krystallisch, hart und spröde, zeigt einige Kupferpuncte. — c. 5 Th. Stahl auf 1 Kupfer: ist inniger gemischt, zeigt körnigen Bruch und beim Feilen Kupferfarbe. — d. 3 Th. Stahl auf 1 Kupfer. — Ein Theil des Kupfers setzt sich unter den Stahl und auch auf dem Bruche zeigen sich ausgeschiedene Kupfertheile. — Weißes Gußeisen verhält sich gegen Kupfer gleich dem Stahl, doch ist das Gemisch weniger innig; das Gußeisen nimmt höchstens $^1/_{20}$ Kupfer auf, graues Gußeisen noch weniger. MUSHET.

C. *Schwefelkupfereisen.* — a. $[Cu^2,Fe]S$. — Natürlich als *Bornit, Buntkupfererz.* — Tesseral. Die seltenen Krystalle mit rauher Oberfläche zeigen O, ∞O∞, ∞O, 2O2. Spaltbar unvollkommen nach O (oder ∞O∞? BREITHAUPT). Wenig spröde bis fast mild. Spec. Gew. 4,4 bis 5,5, Härte 3. Metallglänzend, zwischen kupferroth bis tombakbraun, schnell anlaufend. Die Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Das Verhältniß zwischen Cu^2 und Fe variirt von 4 : 1 bis 2 : 1, ausnahmsweise bis 3 : 2. Häufig ist überschüssiger Schwefel (als Eisendisulfid) zugegen, so daß Verhältnisse zwischen Schwefel und Metall wie 9 : 7, 15 : 13, 8 : 7, 11 : 10, 13 : 12 häufig vorkommen. Vergl. die Analysen von BERTHIER (*Ann. min.* [3] 3, 48; 7, 540, 556), PHILLIPS (*Ann. Phil.* 1822, 297), BRANDES (*Scher. J.* 22, 354), PLATTNER (*Pogg.* 47, 351), VARRENTRAPP (*das.*), HISINGER (*Afhandlingar* 4, 362), CHODNEW (*Pogg.* 41, 395), BODEMANN (*das.* 45, 115), STAAF (*Oefvers. af Svensk. Vet. Akad. Förh.* 1848, 66), BECHI (*Sill. Am. J.* [2] 14, 61), FORBES (*Ed. N. Phil. J.* 50, 278), BÖCKING (*Ann.*

Pharm. 96, 244), Bergemann (*Jahrb. Min.* 1857, 394), Rammelsberg (*Zeitschr. d. geol. Ges.* 18, 19), Mène (*Compt. rend.* 63, 53), Collier (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 45; das. auch die übrigen Analysen). — Als Hüttenproduct gefunden von Reuss (*Lotos*, März 1860, 10, 41; *J. B.* 1860, 685).

b. $Cu^2Fe^2S^4$. — Natürlich als *Chalcopyrit, Kupferkies*. — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser in der Hitze und unter Druck von Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 317) körnig und metallglänzend erhalten. — Als Hüttenproduct beobachteten Kupferkies: Cotta (*Jahrb. Min.* 1850, 432; *J. B.* 1850, 778). Hausmann (*Gött. Nachr.* 1852, Nr. 12, 177; *J. B.* 1852, 12), Reuss (*Lotos*, März 1860, 10, 41; *J. B.* 1860, 685 mit Analyse von Stolba; *Jahrb. Min.* 1861, 79; *J. B.* 1861, 972). Ueber eine kupferkiesähnliche Verbindung, $Cu^2Fe^5S^4$, als Hüttenproduct vorgefunden s. Cotta (*Dessen Gangstudien*, Freiberg 1851, 2; *J. B.* 1851, 827 mit Analyse von Plattner). — Der Chalcopyrit krystallisirt tetragonal, sphenoidisch-hemiedrisch. Häufig $\frac{P}{2}$ oder $\frac{P}{2} - \frac{P}{2}$, wo dann das eine Sphenoid glatte, das andere rauhe Flächen hat. Außerdem P∞, 2P∞, 0P, ∞P, ∞P∞ und mehrere Skalenoeder. — P = 108°40′ (Mittelkante); P∞ = 89°10′ (Mittelkante); 2P∞ = 126°11′ (Mittelkante). Zwillingskrystalle nach P oder nach P∞ oder als Durchkreuzungen mit parallelen Axensystemen. Die Krystalle sind meist klein und durch Ausdehnung und Krümmung einzelner Flächen schwer zu deuten. Die Zwillinge mit wiederholter Zwillingsbildung, wobei die mittleren Individuen oft sehr verkürzt sind. Sadebeck (*Zeitschr. d. geol. Ges.* 20, 595; 21, 642). Derb und eingesprengt, auch trauben- und nierenförmig. In Pseudomorphosen nach Kupferglanz und Fahlerz. Spaltbar, mitunter ziemlich deutlich, nach 2P∞. Spec. Gew. 4,1 bis 4,3, Härte 3,5 bis 4. Metallglänzend, messinggelb, undurchsichtig. Analysen: H. Rose (*Gilb. Ann.* 72, 185), Hartwall (*Leonhard's Handb.* 646), Bechi (*Sill. Am. J.* [2] 14, 161), Forbes (*N. Ed. Phil. J.* 50, 278), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 20, 249), Joy (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 66, wo auch die angeführten Analysen), Malaguti u. Durocher (*Ann. min.* [4] 17, 229).

c. $Cu^4Fe^2S^5$. — Natürlich als *Barnhardtit*. — Derb, von 4,52 spec. Gew., Härte 3,5; metallglänzend, bronzegelb, läuft leicht an. Analysen: Taylor, Genth u. Keyser (*Sill. Am. J.* [2] 19, 17; 28, 248), Genth (*Dana's Syst.*, 5. Edit., 67, wo auch die übrigen Analysen).

d. $Cu^2Fe^4S^8$. — Natürlich als *Cubanit*. — Regulär, nach Würfelflächen spaltbar; auch derb. Spec. Gew. 4,02 bis 4,18. Zwischen bronze- und messinggelb. Analysen: Breithaupt (*Pogg.* 59, 325), Scheidauer (*Pogg.* 64, 280), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 18, 381), Eastwick, Magee u. Stevens (*Dana's Syst.*, 5. Ed., 65).

e. $CuFe^4S^6$. — Natürlich als *Chalcopyrrhotin*. — Spec. Gew. 4,28, Härte etwa 4. Von der Farbe des Pyrits, jedoch mit Tendenz ins Bräunliche. Hält 12,98 Proc. Cu, 48,22 Fe, 38,16 S, 0,74 Unlösliches. Blomstrand (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1870, Nr. 1, 19).

D. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul*. — Frühere Beobachtungen über das Zusammenkrystallisiren von Kupfer- und Eisenvitriol: Basilius Valentinus (*Kopp, Gesch. d. Chemie*, Braunschweig 1847, 4, 170), Henckel (*Dessen Pyritologie* 1725, 418, 854), Romé de l'Isle (*Dessen Essai de cristallographie* 1772, 67), Mennet (*Dessen Traité de vitriolisation*, préface V), Leblanc (*Observ. et. Mém. de Phys.* 31, 96; *J. de Phys.* 55, 313), Bernhardi (*N. Gehl.* 8, 384), Beudant (*Ann. Chim. Phys.* 4, 12, 72; 7, 399; 14, 326), Wollaston (*Ann. Phil.* 11, 283), Wohlwill (*Isomorphe Misch. d. selens. Salze*, Göttingen 1860, 25). — Kommt im Handel als *Adler-*, *Admonter-*, *Bouxwiller*, *Salzburger* oder *Baireuther Vitriol* vor, und wird zum Theil erhalten durch Auflösen von Kupfer in der freie Säure haltenden Vitriollauge, die durch Auslaugen des verwitterten Strahlkieses erhalten wird. — Seine Krystalle haben bei 9 Proc. Eisenvitriol und mehr die Gestalt des Eisenvitriols, bei weniger als 9 Proc. Eisenvitriol die des Kupfervitriols. Beudant. Sie haben gewöhnlich Eisenvitriolform (und halten dann 7 At. H^2O auf 1 At. SO^3, Mitscherlich), erst bei 18 At. Kupfer auf 1 Eisen Kupfervitriolform und 5 At. Wasser. Rammelsberg (*Pogg.* 91, 321; *J. B.* 1854, 14). Die Krystalle von der Kupfervitriolform halten wenigstens 8 At. Kupfer auf 1 Eisen; für den Uebergang aus der Kupfer- in die Eisenvitriolform zeigt

der Gehalt an Eisenoxydul einen Sprung von 2,8 bis auf 11,9 Proc. Beim Umkrystallisiren ändern die gemischten Vitriole ihre Zusammensetzung. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 91, 293; *J. B.* 1854, 15, 16).

a. $3(Cu.O^2.SO^2),2(Fe.O^2.SO^2),35H^2O$. — Natürlich als *Pisanit*. — Glasglänzend, hellblau, stalaktitisch. Analyse: PISANI (*Compt. rend.* 48, 807; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 647).

b. $Cu.O^2.SO^2,2(Fe.O^2.SO^2),21H^2O$. — Wie das entsprechende Kupfer-Kobaltsalz. Mit diesem isomorph, da letzteres in der Lösung fortwächst. V. HAUER.

c. $Cu.O^2.SO^2,3(Fe.O^2.SO^2),28H^2O$. — *Vitriol von Bouxwiller*. — Aus dem Gemisch von 1 At. Kupfer- mit 3 Eisenvitriol. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 97; *J. B.* 1847 u. 1848, 445). Von Eisenvitriolform, aber mit sehr einfachen Combinationen. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 104; *J. B.* a. a. O.). — Verwittert leicht an der Luft, verliert neben Vitriolöl 17,62 Proc. Wasser (12 At. = 18,3). Fängt bei 100° an, in seinem Krystallwasser zu schmelzen und verliert bei 100 bis 120° 38,03 Proc. Wasser (24 At. = 38,59). Das übrige Wasser geht erst über 300° fort. — 100 Th. Wasser lösen bei 7° 75 Th. Salz, kochendes mehr. LEFORT.

	b.		v. HAUER.		c.		LEFORT. Mittel.
CuO	79,5	9,43		CuO	79,5	7,11	7,61
2 FeO	144	17,11	15,16	3 FeO	216	19,29	18,43
3 SO^3	240	28,52	28,50	4 SO^3	320	28,58	29,38
21 H^2O	378	44,92		28 H^2O	504	45,02	45,12
	841,5	100,00			1119,5	100,00	100,54
$Cu.O^2.SO^2,2(Fe.O^2.SO^2),21H^2O$				$Cu.O^2.SO^2,3(Fe.O^2.SO^2),28H^2O$			

Aeltere Analysen solcher gemischten Vitriole: FICINUS (*Kastn. Arch.* 10, 484), HEEREN (*J. pr. Chem.* 11, 378).

E. *Schwefel- und selensaures Eisenoxydul-Kupferoxyd.* — Krystallisirt in der Form des Eisenvitriols, wenn wenigstens gleiche Theile schwefels. Eisenoxydul und selens. Kupferoxyd vorhanden sind, bei Ueberschuß des letzteren Salzes nicht in dieser Form. Das analysirte Gemisch hielt 15,61 Proc. FeO, 10,35 CuO, 17,66 SO^3, 14,05 SeO^3 (Rechn. für $3(Fe.O^2.SO^2),2(Cu.O^2.SeO^2),35H^2O$ = 14,46; 10,61; 16,01; 16,93). WOHLWILL (*Isomorphe Misch. selens. Salze*, Göttingen 1860, 42).

F. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd.* $2[(NH^4)^2.O^2.SO^2],Cu.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,12H^2O$. — Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung der einzelnen Salze in einer sauerstofffreien Atmosphäre. — Schöne große monoklinische Säulen und Tafeln, hellblau mit einem Stich ins Grüne. Färbt sich an der Luft allmählich grün, zuletzt gelb; löst sich unverändert in ausgekochtem Wasser; bei längerem Stehen an der Luft fällt basisches Eisenoxydsalz nieder. — Hält 10,01 Proc. CuO, 9,10 FeO, 13,14 $(NH^4)^2O$, 40,47 SO^3, 27,28 H^2O (Rechn. 10,04; 9,01; 13,14; 40,43; 27,28). VOHL (*Ann. Pharm.* 94, 61; *Chem. Centr.* 1855, 308).

G. *Schwefelkupfereisenkalium.* — Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 10,25 bis 10,5 Th. Kupferpulver, 3 Eisenpulver, 72 kohlens. Kali und 72 Schwefel bis zum ruhigen Fluß und Ausziehen der Schmelze mit Wasser. Der wässrige Auszug hält Schwefelkupfer gelöst, durch Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar. — Prachtvoll glänzende, nach Art des Bornits buntfarbig, besonders blau und roth angelaufene, allem Anschein nach rhombische Krystallblätter. — Das Salz giebt zerrieben ein schwarzes Pulver. Bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig; bei längerem Liegen an der Luft erblinden die Krystalle oberflächlich und geben dann mit Wasser eine alkalische Flüssigkeit. Stark und anhaltend im Wasserstoffstrome erhitzt, verlieren sie $^1/_8$ ihres Schwefelgehalts (gef.

3,38 Proc.; Rechn. 3,54) unter Bildung von Schwefelwasserstoff: $2(K^2FeCu^3S^4) + H^2 = H^2S + 2K^2S + 2FeS + 3Cu^2S$. Der Rückstand ist ein schwach zusammengesintertes schwarzbraunes Krystallpulver, dem das Kalium und der größte Theil des Eisens unter Schwefelwasserstoffentwicklung schon durch verdünnte Salzsäure entzogen wird. — Kalte verdünnte Salzsäure verändert wenig, conc. zersetzt beim Erwärmen, bildet Schwefelwasserstoff und läßt Kupfersulfür mit etwas Schwefel. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 318).

			SCHNEIDER (Mittel).
2 K	78	17,24	16,90
Fe	56	12,37	13,24
3 Cu	190,5	42,10	42,10
4 S	128	28,29	28,18
$K^2FeCu^3S^4$	452,5	100,00	100,42

H. *Schwefels. Kupferoxyd-Eisenoxydul-Kali.* $2(K^2.O^2.SO^2),Cu.O^2.SO^2,Fe.O^2.SO^2,12H^2O$. — Wie das Ammoniumsalz. Gef. 9,05 Proc. CuO, 8,22 FeO, 21,52 K^2O, 36,57 SO^3, 24,65 H^2O (Rechn. 9,08; 8,22; 21,48; 36,55; 24,68). VOHL.

I. *Schwefelkupfereisennatrium.* — Wie die Kaliumverbindung, nur daß statt der Potasche eine entsprechende Menge trockner Soda angewandt wird. Die erkaltete Schmelze giebt mit Wasser eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, indem sich mit dem Mehrfach-Schwefelnatrium etwas Schwefeleisen löst, und läßt zahlreiche dunkel bronzegelbe Krystallblättchen, durch fortgesetztes Schlämmen von einem gewöhnlich beigemengten schwarzen lockeren Pulver (Schwefeleisen?) zu trennen. Es ist sehr schwer, die letzten Spuren dieser Substanz zu entfernen. — Die Blättchen sind äußerst dünn, von rhombischem Habitus, häufig durchbrochen und an den Rändern kammartig eingeschnitten. Das Pulver ist dunkel schwarzbraun. Bei längerem Liegen an der Luft werden die Krystalle matt und ertheilen dem Wasser dann eine schwach alkalische Reaction. Sonst wie die Kaliumverbindung. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER (Mittel).
2 Na	46	10,94	10,98
Fe	56	13,32	14,68
3 Cu	190,5	45,30	45,47
4 S	128	30,44	30,09
$Na^2FeCu^3S^4$	420,5	100,00	101,22

Der Ueberschuß an Eisen rührt von beigemengtem Pulver (s. oben) her. SCHNEIDER.

K. *Eisenkupfersulfid mit Eisenoxyd-Thonerde-Magnesia.* $2CuS,Fe^2S^3,2MgO,[Al^2,Fe^2]O^3,4H^2O$. — Natürlich als *Valeriit.* — Nierenförmig, ohne Spur von krystallischer Structur. Metallglänzend, von der Farbe des Pyrrhotits (Magnetkieses). Wird schon vom Nagel geritzt und giebt auf Papier einen starken dunkel graubraunen Strich. Spec. Gew. 3,14. Hält 26,34 Proc. Fe, 2,73 Al, 17,77 Cu, 6,34 Mg, 22,54 S, 10,77 H^2O, 0,23 K, 0,45 Na, 0,18 Ca. BLOMSTRAND (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 1870, 19).

L. *Arsensaures Eisen-Kupferoxyd.* $3CuO,Fe^2O^3,As^2O^5,3H^2O$. — Der *Chenevixit* ist derb, glasglänzend, dunkelgrün, von 3,93 spec. Gew. [? DANA], Härte 4,5. Analysen von CHENEVIX und PISANI (*Compt. rend.* 62, 690; *Dana's Syst.*, 5. Ed., 583).

M. *Fünffach-Schwefelarsen-Eisenkupfersulfür.* $3Cu^2S,3FeS,As^2S^5$. — Der *Epigenit* krystallisirt rhombisch in kleinen, dem Arsenkies ähnlichen kurzprismatischen Krystallen. $\infty P = 110^0 50'$. SANDBERGER (*Jahrb. Min.* 1869, 205; *J. B.* 1869, 1197). Härte 3,5. Stahlgrau, mit schwarzen und blauen Anlauffarben. Analyse: TH. PETERSEN (*Pogg.* 136, 502; *J. B.* 1869, 1197).

N. *Dreifach-Schwefelarsen-Eisenkupfersulfür.* $4[Cu^2,Fe]S,As^2S^3$. — Natürlich als *Tennantit.* — Tesseral, tetraedrisch-hemiedrisch, gleich dem sogleich folgenden Fahlerze. Spaltbar nach ∞O, sehr unvollkommen. Spec. Gew. 4,37 bis 4,53, Härte 3,5 bis 4. Metallglänzend, schwärzlich bleigrau bis eisenschwarz. Eisen- und Kupfergehalt variiren stark, Eisen von 1,95 bis 9,75 Proc., Kupfer von 51,6 bis 42,6 Proc. Siehe die Analysen von Phillips (*Quart. J. of Sc.* 7, 95 und 100), Kudernatsch (*Pogg.* 38, 397), Wackernagel (*Rammelsberg's Handb. d. Mineralchem.*, Leipzig 1860, 88), Rammelsberg (*das.*), Fearnley (*Pogg.* 65, 298). — Die als *Kupferblende* bezeichnete Varietät hält 8,89 Proc. Zink statt Eisen, die *Sandbergerit* genannte 7,19 Proc. Zink statt Eisen und 7,19 Proc. Antimon statt Arsen. S. die Analysen von Plattner (*Pogg.* 67, 422), Merbach (*Berg- u. hüttenmänn. Zeit.* 25, 187; *J. B.* 1866, 918); sämmtliche Analysen in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 104.

O. *Dreifach-Schwefelantimon-Eisenkupfersulfür.* $4[Cu^2,Fe]S,Sb^2S^3$. — Natürlich als *Tetrahedrit* oder *Kupferfahlerz.* — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei hoher Temperatur auf die flüchtigen Chloride von Eisen, Kupfer, Zink, Antimon und Arsen, stellte Durocher (*Compt. rend.* 32, 825; *J. B.* 1851, 17) die verschiedenen Varietäten Tetrahedrit dar, den antimonhaltigen in Tetraedern. — Als Hüttenproduct beobachtete ihn Cotta (*Jahrb. Min.* 1850, 432; *J. B.* 1850, 778). — Tesseral, tetraedrisch-hemiedrisch. Die zahlreichen Formen lassen entweder das Tetraeder, oder das Trigondodekaeder $\frac{2O2}{2}$, oder das Rhombendodekaeder als Grundform erkennen. Außerdem ∞O∞, $\frac{^3/_2O}{2}$, $-\frac{2O2}{2}$, ∞O2 u. andere. Nicht selten Zwillinge, welche eine Fläche O gemein haben und sich so durchkreuzen, daß die auf dieser Fläche senkrecht stehende trigonale Axe die Zwillingsaxe ist. Selten sind Durchkreuzungszwillinge mit parallelen Axen. Auch derb und eingesprengt. Spaltbar nach O, sehr unvollkommen. Spec. Gew. 4,5 bis 5,11, Härte 3 bis 4,5. Metallglänzend, zwischen licht stahlgrau und eisenschwarz. Undurchsichtig, bisweilen läßt er in sehr dünnen Splittern kirschrothes Licht hindurch. Zusammensetzung sehr wechselnd. — 1. Der *gewöhnliche Tetrahedrit* hält sehr wenig Silber (bis 2,37 Proc.), bis 7,29 Proc. Zink statt Eisen, bis 20,05 Proc. Arsen statt Antimon, bisweilen kleine Mengen Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth, Quecksilber. Vergl. die Analysen von Kerl (*Berg- u. hüttenmänn. Ztg.* 1853, Nr. 2), Bromeis (*Pogg.* 55, 117), Amelung (*Rammelsberg's Handwörterb.* 3. Suppl., 51), Klaproth (*Beitr.* 4, 61), H. Rose (*Pogg.* 15, 576), Kuhlemann (*Zeitschr. f. d. ges. Naturw.* 8, 500), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 43, 67), Sandmann (*Ann. Pharm.* 89, 364), Wandesleben (*Jahrb. Pharm.* 2, 105), Löwe (*Rose's Reise nach dem Ural*, Berlin 1837, 1, 197), Wittstein (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 4, 72), Sandberger (*Jahrb. Min.* 1865, 584), Ebelmen (*Ann. min.* [4] 11, 47), Hilger (*Jahrb. Min.* 1865, 591), v. Bibra (*J. pr. Chem.* 96, 204). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 102; Forbes (*Phil. Mag.* [4] 34, 338; *J. B.* 1867, 975). — 2. Der *Freibergit* hält von 3,09 bis 31,29 Proc. Silber statt Kupfer, außerdem bis 6,4 Proc. Zink statt Eisen (ausnahmsweise 11,55 Proc. Arsen statt Antimon), bisweilen geringe Mengen Kobalt und Blei. S. die Analysen von Svanberg (*Oefvers. af Sv. Akad. Förh.* 4, 85), Kuhlemann (*a. a. O.*), J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 43, 67), H. Rose (*Pogg.* 15, 576), Sander (*Rammelsberg's Handwörterbuch* 1. Suppl., 52), Rammelsberg (*Pogg.* 77, 251), Paykull (*Oefvers. af Sv. Akad. Förh.* 23, 85), Genth (*Sill. Am. J.* [2] 16, 83), Klaproth (*Beitr.* 4, 73). Auch Dana (*a. a. O.*). — 3. *Spaniolit.* Hält Quecksilber (bis 17,32 Proc.), außerdem bis 6,24 Proc. Zink, bis 4,23 Arsen, häufig geringe Mengen Silber, seltener kleine Mengen Kobalt, Blei, Wismuth. Analysen: v. Hauer (*Jahrb. d. geol. Reichsanst.* 1852, 98), Klaproth (*Beitr.* 4, 65), Kersten (*Pogg.* 59, 131; 67, 428), Bechi (*Sill. Am. J.* [2] 14, 60), Scheidhauer (*Pogg.* 58, 161), Weidenbusch (*das.* 76, 86), v. Rath (*das.* 96, 322), Oellacker (*Jahrb. Min.* 1865, 594). Auch Dana (*a. a. O.*, wo auch über einige seltenere Varietäten nachzusehen).

P. *Kupfer-Eisen-Zink.* — 80 Th. Zink geben mit 1 Th. Kupfer und 1 Gußeisen *Sorel's weißes Messing.* Dasselbe hat Ansehen und Bruch des gewöhnlichen Zinks, ist so hart wie Kupfer, zäher als Gußeisen, läßt sich drehen, feilen und bohren, rostet selbst an feuchten Orten nicht und hält 80 Proc. Zink, 10 Kupfer und 10 Proc. Eisen. Sorel (*Ann. Min.* [3] 17, 647; *Polyt. Notizbl.* 1854, 319; *J. B.* 1854, 779). — Das *Aichmetall* hält 60 Proc. Kupfer, 98,2 Zink und 1,8 Proc. Eisen, läßt

sich sowohl kalt als rothglühend bearbeiten und nähert sich durch Zähigkeit und Dehnbarkeit dem Schmiedeeisen. Spec. Gew. 8,37 bis 8,40. Aich (*Armengaud's Génie industr.*, März 1861, 126; *J. B.* 1861, 894). Ueber die Anwendbarkeit dieses und eines ähnlichen Sterrometalls s. de Paradis (*Dingl.* 160, 135; *J. B.* 1861, 894). — Ueber verschiedene sehr kleine Mengen Eisen enthaltende Kupferzinklegirungen s. Kupfer und Zink (III, 713).

Q. *Gemischter Vitriol von Kupfer, Eisen, Zink, Mangan, Magnesium.* — Bläulich, von Eisenvitriolform. Hielt 6,16 Proc. CuO, 2,02 FeO, 6,02 ZnO, 3,3 MnO, 7,7 MgO, 28,1 SO^3, 45 H^2O. Aus derselben Lösung setzten sich mehrere andere, nicht genau untersuchte Vitriole ab. Schäuffele (*J. Pharm.* [3] 21, 81; *J. pr. Chem.* 55, 378).

R. *Kupfer-Eisen-Zinn.* — Ein bei einem antiken Bronzeofen gefundenes, oberflächlich verrostetes Gefäßbruchstück hielt 72 Proc. Kupfer, 9 Zinn, 4 Eisen, 3 erdige Stoffe, 12 Kohlensäure, Sauerstoff und Verlust. Hunt (*Edinb. Phil. J.* 50, 59; *J. B.* 1851, 686). — *Französisches Lagermetall*, weißgrau ins Gelbliche, sehr hart, ersetzt mit 25 Proc. Kupfer, 5 Zinn, 70 Eisen vielfach die Bronze. Bischoff.

S. *Zweifach-Schwefelzinn-Eisen-Zink-Kupfersulfür.* $2[Cu^2,Fe,Zn]S,SnS^2$. — Natürlich als *Stannit.* — Wahrscheinlich tetragonal. Gewöhnlich derb oder körnig. Spec. Gew. 4,3 bis 4,52, Härte 4. Metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz. Zink- und Eisenmenge variiren stark, das Zink von 1,78 bis 10,11, das Eisen von 12,44 bis 4,79 Proc. S. die Analysen von Klaproth (*Beitr.* 5, 228), Kudernatsch (*Pogg.* 39, 146), Johnston (*Rep. Geol. Cornwall u. s. w.* 1839), Mallet (*Sill. Am. J.* [2] 17, 33), Rammelsberg (*Pogg.* 88, 607). Auch *Dana's Syst.*, 5. Ed., 68. — Nach Weissenbach hält der Stannit aus Cornwall 0,02 Proc. Ag und 28 Cu, der von Zinnwald 0,017 Ag und 24,6 Cu.

T. *Kupfer-Eisen-Zinn-Antimon.* — *Hactshone's Metall* für Lagerschalen, hält 8,35 Proc. Kupfer, 1,38 Zinn, 1,38 Antimon, 88,89 Eisen (*Deutsche Gewerbeztg.* 1861, 38).

U. *Kupfer-Eisen-Zinn-Zink-Blei.* — *Karakane*, ein japanesisches Glockenmetall aus 10 Th. Kupfer, 3 Zinn, 2 Blei, 0,5 Eisen, 1 Zink untersuchte Pumpelly (*Sill. Am. J.* [2] 42, 43; *J. B.* 1866, 843). — Analysen gegossener chinesischer Münzen:

	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	Ag	Sb	As	Spec. Gew.
1.	63,94	2,29	6,02	26,24	1,35	—	Spur	—	—	—	—
2.	60,97	0,05	1,56	35,05	2,37	—	Spur	Spur	—	—	—
3.	55,53	0,33	1,03	32,74	2,38	0,54	—	—	3,21	3,44	8,497
4.	59,14	2,71	3,40	29,62	4,83	0,17	Spur	Spur	—	—	—
5.	59,98 *)	1,20	3,98	32,11	2,10	0,55	—	0,07	—	Spur	8,552
6.	60,19	1,81	5,83	31,57	1,34	—	—	—	—	—	8,166
7.	59,88	7,90	31,42	0,59	0,35	0,18	—	Spur	Spur	Spur	8,517
8.	51,20	4,81	42,25	Spur	1,36	Spur	0,23	0,03	—	—	—

*) Aus der Differenz. — (1) bis (6) messing- bis bronzegelb, *Tschen* genannt; (7) und (8), *Patéc* genannt, ein Gemenge einer grauen und einer blaß kupferrothen Legirung. Genth u. Pöpplein (*J. of the Franklin Inst.* [3] 36, 261; *J. B.* 1858, 646).

Kupfer und Kobalt.

A. *Schwefelkobaltkupfer.* CuS,Co^2S^3. — Findet sich als *Carrollit.* — Tesseral, selten in Oktaedern. Auch derb. Spec. Gew. 4,85, Härte 5,5. Metallglänzend, licht stahlgrau. Hält etwa 1,5 Proc. Ni und 1,5 Proc. Fe und Spuren von Arsen. Vergl. die Analysen von Smith u. Brush (*Sill. Am. J.* [2] 16, 367), Genth (*das.* 33, 418). Auch in *Dana's Syst.*, 5. Ed., 69.

B. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul.* — Lange monoklinische Säulen, wie die des Eisenvitriol, mit kaum abweichenden Winkeln. Dunkel flaschengrün, aber in durchfallendem Licht rosenroth; leicht in Wasser löslich. Hält 14,82 Proc. CoO, 7,50 CuO, 23,43 SO^3, 53,01 H^2O [was aber $2CoO^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,30H^2O$ entspricht]. Liebig (*Schw.* 47, 495). Nach Mitscherlich hat das Salz bei vorwiegendem Kobaltvitriol die Eisenvitriolform und hält 7 At. Wasser auf 1 Schwefelsäure. — Nach Wohlwill (*Isomorphe Misch. selens. Salze*, Göttingen 1860, 50) giebt das

Gemenge gleicher Theile Kupfer- und Kobaltvitriol eine Reihe von dunkelblauen Krystallisationen in der Kupfervitriolform, erst bei bedeutend vorwiegendem Kobaltvitriol erscheinen rothe in der Kobaltvitriolform. — $Cu.O^2.SO^2,2Co.O^2.SO^2,21H^2O$. — Man löst Kobaltvitriol in einer gesättigten Kupfervitriollösung bei gewöhnlicher Temperatur und läßt freiwillig verdunsten. v. HAUER. Triklinisch, von kurzprismatischem Habitus. Ein rhomboedrisches Prisma, gebildet aus ∞P̆∞ und ∞P̄∞, ist oben geschlossen durch 'P'∞. — ∞P̆∞ : ∞P̄∞ = 100°45'; ∞P̄∞ : P̄∞ = 97°; ∞P̄∞ : P̆∞ = 80°. Die ersten beiden Winkel nähern sich den entsprechenden des Kupfervitriols. Mit dem entsprechenden Nickelsalze (III, 735) isomorph. BREZINA (*Pogg.* 125, 638). Luftbeständig. v. HAUER (*Pogg.* 125, 637; *J. B.* 1865, 272).

			v. HAUER.
CuO	79,5	9,38	8,79
2 CoO	150	17,70	17,85
3 SO^3	240	28,32	28,33
21 H^2O	378	44,60	
$Cu.O^2.SO^2,2Co.O^2.SO^2,21H^2O$	847,5	100,00	

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd oder schwefelsaurem Kali.* — a. $2(NH^4)^2.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. — Bei freiwilligem Verdunsten der gemischten Lösung. Violettroth; verliert bei 200° sämmtliches Wasser unter blauer Färbung, die bei Zusatz von Wasser unter starker Erwärmung wieder verschwindet. — Ziemlich leicht in siedendem Wasser löslich. Die conc. wässrige Lösung nimmt beim Erhitzen eine prächtig dunkel blauviolette Färbung an, die beim Erkalten jedoch wieder verschwindet. Bei längerem Kochen der Lösung fällt ein sehr schwerlösliches basisches Salz nieder. Gef. 9,95 Proc. CuO, 9,41 CoO, 13,05 $(NH^4)^2O$, 40,31 SO^3, 27,17 H^2O (Rechn. 10,01; 9,44; 13,09; 40,28; 27,18). VOHL. — b. $2K^2.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. — Wie a. Schmilzt noch unter der Rothgluth zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche zur violetten Masse erstarrt, die sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung löst und beim Erkalten das ursprüngliche Salz wieder liefert. Hält 9,02 Proc. CuO, 8,53 CoO, 21,45 K^2O, 36,45 SO^3, 24,56 H^2O (Rechn. 9,05; 8,54; 21,40; 36,43; 24,58). VOHL.

D. *Schwefelsaures Kupfer-Zinkoxyd-Kobaltoxydul-Magnesia-Kali.* $4K^2.O^2.SO^2,Cu.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,Zn.O^2.SO^2,Mg.O^2.SO^2,24H^2O$. — Aus 1 At. schwefels. Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali und 1 At. schwefels. Zinkoxyd-Magnesia-Kali in großen rosarothen Säulen und Tafeln von der Form des schwefels. Magnesia-Kalis. Hält 4,72 Proc. CuO, 4,49 CoO, 4,70 ZnO, 2,31 MgO, 21,35 K^2O, 36,29 SO^3, 26,14 H^2O, obiger Formel genau entsprechend. VOHL.

E. *Arsen-Kupfer-Kobalt-Eisen.* — a. Kommt krystallisirt in Kobaltspeisen vor, namentlich auf Blaufarbewerken. Theils lange, wahrscheinlich rhombische Prismen [gef. 50,21 Proc. Co, 7,33 Cu, 5,78 Fe, 35,19 As, 0,82 S, GURLT (*Pogg.* 50, 513)], theils in großen metallglänzenden Tafeln, die in einer krystallischen Masse liegen [gef. 31,35 Proc. Co, 8,9 Cu, 23,15 Fe, 35,2 As, 0,5 S, SCHEERER]. Grau, von röthlichweißem Bruch. Spec. Gew. 7,8 bis 8,2. — b. Mit dem vorigen kommen auch reguläre, nach einer Richtung festgewachsene Oktaeder vor [gef. 42,01 Proc. Co, 34,11 Fe, 15,16 As, 7,66 Cu, 1,84 S, GURLT]. Schwarzbraun, von silberweißem Bruch. Spröde. Spec. Gew. 8,2. S. GURLT (*Pyrogene Min.*, Freiberg 1857, 37).

Kupfer und Nickel.

A. *Nickelkupfer.* — Sehr dehnbar; um so weißer, je reicher an Nickel. Läuft nach GEITNER leichter an der Luft an, als Argentan. — Das Nickel verliert schon durch wenig Kupfer seinen Magnetismus, aber die geringste Menge Eisen stellt ihn wieder her. ERDMANN (*Schw.* 48, 138).

10 Th. Kupfer auf 1 Nickel: Blaß kupferroth, völlig ductil. — 10 Th. Kupfer auf 2 Nickel: Röthlichweiß. — 10 Th. Kupfer auf 3 Nickel: Fast ganz weiß. — 10 Th. Kupfer auf 4 Nickel: Ganz weiß, auf dem Probirstein von der Farbe des Silbers. FRICK (*Schw.* 48, 141).

Alte Schlacken von eingegangenen Bergwerken bei Suhl halten weiße Metallkörner, *Suhler Weißkupfer*. Dieses hält nach Brandes (*Schw.* 39, 17): 8,75 Ni, 88 Cu, 0,75 S und Sb, 1,75 Fe, SiO^2 und Al^2O^3.

Bei geringerem Nickelgehalt der Kupfererze sammelt sich derselbe in den obersten Scheiben des Rosettenkupfers. Aus kupferigen Nickelerzen wird das Nickelkupfer wie das Nickel (III, 530 f.) gewonnen. Dasselbe wird weit leichter als das reine Nickel, schon in 1½-stündiger Glühhitze reducirt, und zwar tritt hierbei wirkliche Schmelzung ein. Das Nickelkupfer, wie es gewöhnlich in den Handel gebracht wird, hält ²/₃ Kupfer, ¹/₃ Nickel.

B. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul.* — Bei weniger Kupfervitriol haben die Krystalle die Gestalt des Eisenvitriols und halten 7 At. Wasser auf 1 At. SO^3; bei mehr Kupfervitriol sind sie wie dieser krystallisirt und halten auf 1 At. SO^3 5 At. H^2O. Mitscherlich. — Krystalle von Kupfervitriolform halten auf 1 At. NiO wenigstens 23 At. CuO. Für den Uebergang aus der Kupfervitriolform in die Eisenvitriolform zeigt der Gehalt des gemischten Vitriols an Nickeloxydul einen Sprung von 1,2 auf 18,3 Proc. Weltzien (*Ann. Pharm.* 91, 293; *J. B.* 1854, 15, 16). — Von Brewster u. Fyfe (*Schw.* 33, 345) untersuchte Krystalle hielten 39,5 Proc. NiO, 5,3 CuO, 25,5 SO^3, 29,7 H^2O [? S. M. J.]. — Brooke (*Ann. Phil.* 23, 117) erhielt kleine monoklinische Krystalle von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. Sie zeigen 0P, ∞P, P∞. — ∞P : P∞ (an den Enden der Klinodiagonale) = 83°30'; 0P : ∞P = 100°15'; 0P : P∞ = 117°30'. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser lieferte beim Abdampfen und Erkälten zuerst Krystalle von Kupfervitriol, dann wieder solche von diesem Doppelsalze, nebst Krystallen von rhombischem schwefels. Nickeloxydul. — a. $Cu.O^2.SO^2,2Ni.O^2.SO^2,21H^2O$. — Wie das entsprechende Kupfer-Kobaltsalz und genau von derselben Form. v. Hauer. — b. $Cu.O^2.SO^2,2Ni.O^2.SO^2,18H^2O$. — Krystallisirt aus übersättigten Lösungen tetragonal oder monoklinisch, je nach der Form des eingetauchten Krystalls. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 66, 497; *J. B.* 1868, 46).

		a.		v. Hauer.
	CuO	79,5	9,38	9,00
2	NiO	150	17,70	18,20
3	SO^3	240	28,31	28,34
21	H^2O	378	44,61	
$Cu.O^2.SO^2,2Ni.O^2.SO^2,21H^2O$		847,5	100,00	

C. *Schwefel- und selensaures Kupferoxyd-Nickeloxydul.* — Aus einer Mischung von überschüssigem Nickelvitriol und selens. Kupferoxyd krystallisiren zuerst rhombische Formen, und nach mehreren Anschüssen dieser Art nickelgrüne Mischungen in der einfachsten Eisenvitriolform, welche noch leichter als die rhombischen Krystalle verwittern. Wohlwill.

D. *Selens. Kupferoxyd-Nickeloxydul.* $Cu.O^2.SeO^2,Ni.O^2.SeO^2,14H^2O$. — Aus gleichen Theilen beider Salze erhält man gewöhnlich zuerst monoklinische Krystalle von dieser Zusammensetzung. Gef. 12,78 Proc. CuO, 10,6 NiO, 37,75 SeO^3 (Rechn. 12,04; 11,20; 38,45). — Dann folgen mehrere tetragonale Anschüsse, in die beträchtliche Mengen des Kupfersalzes eingehen. Wohlwill.

E. *Gemischte schwefelsaure Doppelsalze mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kali.* — a. $2([NH^4]^2.O^2.SO^2),Cu.O^2.SO^2,Ni.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 13,09 Proc. $(NH^4)^2O$, 9,98 CuO, 9,45 NiO, 40,32 SO^3, 27,18 H^2O (Rechn. 13,09; 10,01; 9,44; 40,28; 27,18). — b. $2(K^2.O^2.SO^2),Cu.O^2.SO^2,Co.O^2.SO^2,12H^2O$. — Gef. 21,44 Proc. K^2O, 9,08 CuO, 8,54 NiO, 36,44 SO^3, 24,56 H^2O (Rechn. 21,40; 9,05; 8,54; 36,43; 24,58). Vohl (*Ann. Pharm.* 94, 57; *Chem. Centr.* 1855, 308).

F. *Kupfer-Nickel-Magnesium.* — Von den allgemeinen Eigenschaften der Magnesiumlegirungen. Parkinson (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

G. *Arsensaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Nickeloxydul.* — Der *Lindackerit* krystallisirt in länglichen rhombischen Tafeln und kommt auch nierig vor. Härte 2 bis 2,5, spec. Gew. 2 bis 2,5. Glasglänzend, span- bis apfelgrün. Hält

36,34 Proc. CuO, 16,15 NiO, 2,90 FeO, 28,58 As^2O^5, 6,44 SO^3, 9,32 H^2O. LINDACKER (*Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst.* 4, 552; *J. B.* 1853, 838). Nach DANA hält die Verbindung 6CuO,3NiO,$2As^2O^5$,SO^3,$7H^2O$, LINDACKER berechnet [nach *J. B.*] 2CuO, NiO,$3As^2O^5$,$3SO^3$,$7H^2O$. Keine der Formeln entspricht der Analyse, mit welcher 11CuO,5NiO,FeO,$3As^2O^5$,$2SO^3$,$13H^2O$ ziemlich nahe stimmt. S. M. J.

H. *Kupfer-Nickel-Antimon.* Cu^3NiSb^3. — Als Hüttenproduct vorgefunden. Lange blaßviolette metallglänzende Krystalle. Combinationen ∞P$\bar{\infty}$, ∞P, mP$\bar{\infty}$, mit tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von ∞P$\bar{\infty}$. Zwillinge nach ∞P. Die überaus dünnen Krystalle erlaubten keine Winkelmessung. Wird durch kochende conc. Salzsäure nicht angegriffen. Hält nach R. MÜLLER 32,73 Proc. Cu, 8,97 Ni, 58,57 Sb (Rechn. 30,95; 9,59; 59,46). SANDBERGER (*Pogg.* 103, 526; *J. B.* 1858, 202).

I. *Antimonoxyd-Kupferoxyd-Nickeloxydul.* — *Nickelhaltiger Kupferglimmer.* Aus einem Kupfer von Goslar gewonnen. — Nach der Behandlung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure entzieht man dem Kupferglimmer das beigemengte arsenhaltende Antimonoxyd, welches von dem im Kupfer vorhandenen und durch die Salpetersäure zersetzten Antimonkupfer herrührt, durch ein Gemisch von Salzsäure und Weinsäure. So liefern 100 Th. sehr glimmeriges Kupfer 4,16 reinen Kupferglimmer. — Blaß grüngelbe durchscheinende stark glänzende, regelmäßig sechsseitige Blättchen, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbend. Schmilzt nicht und verändert sich nicht beim Rothglühen. Giebt mit kohlens. Natron auf der Kohle ein sprödes weißes Metall und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd. — Löst sich in der äußeren Löthrohrflamme in Borax oder Phosphorsalz sogleich zu einem hellgrünen Glase. Wird von den Säuren kaum angegriffen, mit Ausnahme der conc. Salzsäure, welche bei anhaltendem Kochen löst. — 100 Th. Kupferglimmer liefern beim Glühen im Wasserstoffstrome Wasser mit 18,19 Th. Sauerstoff und einen zusammengesinterten Rückstand von der Form der angewandten Blättchen, bei dessen Zersetzung durch Salpetersäure oder Chlor 2,55 Th. kupferfreier Nickelglimmer zurückbleiben. BORCHERS (*Pogg.* 41, 335).

			BORCHERS.
7 Cu	444,5	36,33	34,27
5 Ni	295	24,11	23,36
2 Sb	244	19,94	20,53
15 O	240	19,62	18.10
Unzersetzter Glimmer			2,55
7CuO,5NiO,Sb^2O^3	1223,5	100,00	98,90

Der *Grünauit* (III, 579) hält bisweilen 11 bis 12 Proc. Kupfer.

K. *Schwefelwismuthnickelkupfer.* — Eine krystallische Verbindung, über deren Entstehung Nichts vorliegt, zeigt nach MILLER die rhombische Combination P, 0P. P : P (in den Endkanten) = 118°22' und 90°56'; 0P : P = 119°43'. Vollkommen nach 0P spaltbar. Spec. Gew. 9,46. Hält 88,49 Proc. Bi, 5,65 Ni, 2,29 Cu, 2,82 S [etwa $Bi^{14}Ni^3CuS^3$, S. M. J.]. DICK (*Phil. Mag.* [4] 12, 48; *J. B.* 1856, 389).

L. *Kupfer-Nickel-Zink.* — *Weißkupfer*, *Packfong* (eigentlich *Packtong*, d. h. weißes Kupfer, SCHOTT), *Neusilber*, *Argentan*, *Maillechort*.

Man schmelzt zuerst das Kupfer und Nickel in einem Tiegel zusammen und trägt hierzu nach und nach das Zink in vorher erhitzten Stücken. Oder man bringt die drei zerkleinerten Metalle gemengt in einen Tiegel, so daß sich zu unterst und zu oberst Kupfer befindet, bedeckt mit Kohlenstaub und schmelzt im stark ziehenden Windofen unter fleißigem Umrühren, damit sich das strengflüssige Nickel völlig auflöse. Das Gemisch wird um so ductiler, je länger und dünner es geschmolzen wird; ein Theil des Zinks verbrennt hierbei. v. GERSDORFF (*Pogg.* 8, 103). — In England schmilzt man zuerst das Zink mit der Hälfte seines Gewichts Kupfer und gießt in dünne Platten aus, die man noch heiß zerschlägt. Andererseits schmilzt man das übrige Kupfer mit dem Nickel unter Steinkohlenpulver und fügt, nachdem vollständige Vereinigung eingetreten, die erste Legirung allmählich unter Umrühren und unter einer Kohlendecke hinzu.

Verhältniß der Beschickung: a. 2 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink; dient für Löffel und Gabeln. — b. 5 Th. Kupfer, 2 Nickel, 2 Zink; dem 12-löthigen Silber in der Farbe ähnlich; für Messer- und Gabelhefte, Lichtscheeren u. s. w. — c. 3 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink. Eignet sich am besten zum Walzen. Zusatz von 3 Th.

Blei zu 100 Th. des Gemisches a oder von 2 Blei zu 100 Th. des Gemisches b liefert ein Gemisch für gegossene Gegenstände, wie Leuchter, Sporen, Glocken. Zusatz von 2,5 Th. Eisen oder Stahl zu 100 Th. des Gemisches macht es viel weißer, aber auch härter und spröder; das Eisen muß zuvor unter einer Kohlendecke vor dem Gebläse mit einem Theil des Kupfers zusammengeschmolzen werden, worauf man es mit dem Gemenge von Nickel, Zink und dem übrigen Kupfer zusammenschmelzt. v. Gersdorff. — d. 8 Th. Kupfer, 3 Nickel, 5 Zink giebt sehr gutes Argentan. Frick. (Ein Gemisch aus 10 Th. Kupfer, 1 Nickel und 5 Zink ist noch blaßgelb, und das aus 10 Th. Kupfer, 1 Nickel und 7 Zink ist gelbweiß und weniger ductil als d. Frick.) — e. In Sheffield gebraucht man zu ordinären Artikeln 8 Th. Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 2 Nickel (gelblich) oder 3 Nickel (weiß wie 12-löthiges Silber) oder 4 Th. Nickel (gleich dem hochpolirten Silber) oder 6 Nickel (kann noch kalt bearbeitet werden). — f. Für Neusilberschlagloth verwendet man in England 4 Th. Zink auf 5 gewöhnliches Neusilber.

Das Gemisch hat nach dem Erstarren ein krystallisches Gefüge. Daher muß es jedesmal dunkelroth geglüht und wieder völlig abgekühlt werden, bevor man es wieder hämmert oder walzt; ist das krystallische Gefüge einmal zerstört, so läßt sich das Argentan wie Messing bearbeiten. v. Gersdorff. — Das chinesische läßt sich auch in dunkler Glühhitze bearbeiten, zerfährt aber in stärkerer unter dem leisesten Hammerschlag. Fyfe (*Edinb. Phil. J.* 7, 69). — Das Argentan ist härter als Silber und sehr politurfähig. Seine Farbe nähert sich der des Silbers, ist jedoch grauer. Zum Weißsieden dient ein Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 7 Wasser. v. Gersdorff. — Spec. Gew. 7,18 bis 8,948. Es ist nicht oder bei einigem Eisengehalt wenig magnetisch. Es schmilzt in starker Rothglühhitze, wobei das Zink, falls die Luft hinzutritt, verbrennt. Es läuft an der Luft wenig mit gelber Farbe an. Unter Essig zieht es nur da Grünspan, wo zugleich die Luft einwirkt. Frick. Es färbt sich unter Essig grünschwarz, unter Wein dunkelbraun, unter Kochsalzlösung rothbraun, unter Salmiaklösung oder Weinsäure schwarz mit grünen Flecken und unter Oxalsäure schwarz. d'Arcet (*J. Pharm.* 23, 223). Bleibt unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, blank. A. Vogel.

Analysen der im Handel vorkommenden Sorten des Argentans:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	40,4	66,0	26,3	54	59	59,1	63,34	62,40	62,63	57,4
Zn	25,4	13,6	36,8	28	30	30,2	17,01	22,15	26,05	25,0
Ni	31,6	19,3	36,8	18	10	9,7	19,13	15,05	10,85	13,0
Fe	2,6	Spur				1,0	Spur	Spur	Spur	3,0

(1) chinesisches Packfong von 8,432 spec. Gew., Fyfe; (2) Pariser Maillechort, hält auch eine Spur Schwefelarsen, O. Henry; (3) chinesisches, Keferstein; (4) deutsches, Bolley; (5) *Alfénide*, Bolley; (6) desgl., schlecht, zu Tischgeräthen, Rochet; (7) bis (9) von Sheffield, 1., 2., 3. Sorte, zu Geschirren, die nachher versilbert werden, Louyet (*Le Technologiste*, Dec. 1846; *J. B.* 1847 u. 1848, 1040); (10) von Sheffield, sehr elastisch, zu Planchetten. Elsner (*Dingl.* 103, 155; *J. B.* 1847 u. 1848, 1040).

M. *Kupfer-Nickel-Zink-Chrom.* — Eine Legirung aus etwa 60 Th. Cu, 10 Ni, 20 Zn, 10 Cr, über deren Anwendung Nichts vorliegt, wurde von Parkes (*Chem. Gaz.* 1852, 220; *J. B.* 1852, 771) dargestellt.

N. *Kupfer-Nickel-Zinn.* — Für Gußwaaren verwendet man 30 Th. Cu, 10 Ni, 17 Sn; für Glockenmetall und Zapfenlager (unverwüstlich) 2 Th. Cu, 1 Ni, 1 Sn; zu Spiegeln und Reflectoren 32 Th. Cu, 2 Ni, 15,5 Sn. Die zweite Legirung hat das spec. Gew. 8,948 und wird von Schwefelwasserstoff und Luft nicht angegriffen. Elsner (*Mittheil. für* 1861 *u.* 1862, 86). Ueber die dritte Sorte s. *Polyt. Notizbl.* 1854, 86; auch Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.* 273).

O. *Kupfer-Nickel-Zink-Zinn.* — Suhler Weißkupfer (vergl. III, 735) zu Gewehrgarnituren hält nach Keferstein (bei Bischoff a. a. O.) 40,4 Proc. Cu, 24,3 Ni, 25,4 Zn, 2,6 Sn.

P. *Kupfer-Nickel-Zink-Blei.* — Gußwaaren verlangen nach Karmarsch 60 Th. Cu, 20 Ni, 20 Zn, 3 Pb. Vergl. oben bei Neusilber.

Q. *Kupfer-Nickel-Zink-Eisen.* — S. Neusilber. Größere Eisenmengen vereinigen sich nicht mit dem Argentan, sondern bilden mit etwas Kupfer, Nickel und Kohlen-

stoff eine besondere Legirung, welche gleich Oeltropfen auf dem Argentan schwimmt, Erdmann.

Das Neusilber von Toucas (*Dingl.* 143, 157; *J. B.* 1857, 622) in Paris ist silberähnlich, sehr hart, hämmerbar und walzbar, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 4 Th. Ni, 5 Cu, 1 Zn, 1 Sn, 1 Pb, 1 Fe. — Englisches Neusilber, etwas weißer als deutsches, hält nach Smith 60 Proc. Cu, 18,8 Ni, 17,8 Zn, 3,4 Co. — Ein von Besley (*Rep. of Pat. Invent.* 1856, 489; *Bischoff, Das Kupfer u. s. w.* 315) empfohlenes Letternmetall wird erhalten aus 100 Th. Pb, 30 Sb, 20 Sn, 8 Ni, 5 Co, 8 Cu, 2 Bi.

Der Linnäit (III, 583) hält bis 3,6 Proc. Cu, der von Bastnäs ausnahmsweise 14,4 Proc.

Fernere Verbindungen des Kupfers.

Mit fast allen folgenden Metallen.

ZWEI UND VIERZIGSTES KAPITEL.

QUECKSILBER.

Zaboada. *J. Phys.* 60, 378. — Fourcroy. *J. des Mines an* 10, 388.

Fourcroy u. Thenard. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *J. de l'école polyt.* 6, 312.

Fr. Hildebrandt. *Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers.* Braunschweig 1793.

Braamcamp u. Siqueira-Oliva. *Ann. Chim.* 54, 117; *A. Gehl.* 5, 638.

Proust. *J. Phys.* 81, 321.

Donovan. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *Ann. Phil.* 14, 241 u. 321; *Schw.* 28, 259.

J. Davy. Chlorquecksilber und seine Verbindungen. *Phil. Transact.* 1822, 357; *N. Tr.* 10, 1, 188; *Repert.* 16, 388.

Pol. Boullay. Jodsalze des Quecksilbers. *Ann. Chim. Phys.* 34, 345.

v. Bonsdorff. Iod-, Brom- und Chlor-Salze des Quecksilbers. *Pogg.* 17, 265; 19, 336.

C. G. Mitscherlich. Salze und Ammoniakverbindungen des Quecksilbers. *Pogg.* 9, 387; 16, 41.

H. Rose. Quecksilbersalze zu Schwefelwasserstoff. *Pogg.* 13, 59. — Quecksilbersalze zu Phosphorwasserstoff. *Pogg.* 40, 75. — Quecksilberoxydulsalze. *Pogg.* 51, 117.

Kane. Quecksilbersalze, Ammoniak- und Amid-Verbindungen. *Ann. Chim. Phys.* 72, 215.

Ammoniak-, Amid- und ähnliche Verbindungen des Quecksilbers:

C. G. Mitscherlich. A. a. O. — H. Rose. *Pogg.* 20, 161 — Kane. A. a. O. — Millon. *Ann. Chim.* [3] 18, 392. — E. Mitscherlich. *J. pr. Chem.* 19, 453. — Ullgren. *Pogg.* 42, 395. — Rammelsberg. *Pogg.* 48, 170; 55, 248. — Plantamour. *Ann. Pharm.* 40, 115. — Krug. *Arch. Pharm.* [2] 42, 1 — Hirzel. Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen, Leipzig 1852; *J. B.* 1852, 419. — *Zeitschr. Pharm.* 1853, 3; *J. B.* 1853, 381. — J. Nessler. Verhalten des Iodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen zu Ammoniak. Freiburg i. B. 1856; *J. B.* 1856, 409. — Schmieder. *J. pr. Chem.* 75, 147; *J. B.* 1858, 205. — Weltzien. *Ann. Pharm.* 97, 19. —, A. W. Hofmann. *Handwörterb. d. Chem.* 2. Aufl. Braunschweig 1858, 2, 751. — Weyl. *Pogg.* 121, 601; 123, 350; 131, 539; *J. B.* 1864, 165 u. 283; 1867, 306.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober diente den Alten zur Farbe; der Sublimat war den Arabern, das Kalomel den Alchemisten bekannt.

Vorkommen. Häufig gediegen; noch häufiger als Schwefelquecksilber, welches meist als Zinnober oder mit Idrialin gemengt als Quecksilberlebererz und Branderz, selten als schwarzes amorphes Schwefelquecksilber vorkommt. In einigen Fahlerzen, nach Collier (*Dana's System* 5. Aufl. 54) im Silberkupferglanz von Chili; sehr selten als Selenquecksilber mit Schwefelquecksilber, Selenzink oder Selenblei verbunden. Als Quecksilberjodid und als Quecksilberchlorür. Mit Silber verbunden im Amalgam. — Bei der Destillation von Kochsalz mit Vitriolöl sahen Rouelle (*Journ. de Médec.* 48, 299), Proust (*Scher. J.* 4, 190), Westrumb (*Kl. phys. chem. Abhandl.* 4, 1, 423) und Wurzer (*Schw.* 37, 83) zuweilen neben der Salzsäure Quecksilbersublimat übergehen, welches nach ihnen aus dem Kochsalz, wahrscheinlicher aus dem Vitriolöl stammte. Vergl. I, 2, 256.

Darstellung. Durch Destillation der Quecksilbererze in Berührung mit Kalk, Hammerschlag oder Luft, welche den Schwefel durch Bildung von Schwefelcalcium, Schwefeleisen und schwefliger Säure, und zum Theil auch das Chlor aufnehmen. — In der Rheinpfalz glüht man das Erz mit Kalk in eisernen Retorten, welche in Reihen neben und über einander in einem Galeerenofen liegen, und mit Vorlagen versehen sind. — In Horzowitz in Böhmen befindet sich das Gemenge von Erz und Hammerschlag in eisernen Schalen, welche über einander in der Mitte ihres Bodens an einer senkrechten eisernen Axe befestigt und mit einer eisernen, oben verschlossenen, unten in Wasser tauchenden Glocke überstülpt sind. Der obere Theil der Glocke ist vom Ofen umgeben und theilt seine Glühhitze den Schalen mit; aus diesen verdampft das Quecksilber und sammelt sich unten in dem mit Wasser gefüllten Kasten. Eine sogenannte *Destillatio per descensum.* — Zu Idria wird das grob zerschlagene Quecksilbererz auf das durchbrochene steinerne Gewölbe eines Röstofens getragen und nach Verschliessung der Eintragöffnungen durch unter dem Gewölbe angebrachtes Flammfeuer bis zum Glühen erhitzt. Der Schwefel verbrennt durch die Luft, welcher man noch durch besondere Kanäle Zutritt gestattet, und das Gemenge von Quecksilberdampf, schwefliger Säure und Feuerrauch wird durch einen im obern Theil des Ofens befindlichen horizontalen Kanal auf und nieder durch Verdichtungskammern und endlich durch eine thurmartige Esse ins Freie geleitet. Auf diesem langen Wege verdichtet sich das Quecksilber in den Kammern, deren nach der einen Seite geneigter Boden ihm einen Ausfluß nach außen gestattet, wo es gesammelt und gepreßt wird. — So auch in New-Almaden in Californien. B. Silliman d. J. (*Sill. Am. J.* [2] 38, 190; *J. B.* 1864, 280). — Aehnlich ist das Verfahren zu Almaden in Spanien, nur daß die Dämpfe, statt durch Verdichtungskammern, durch Röhren geleitet werden, welche aus, an beiden Enden offenen, in einander passenden Cylindern, den *Aludeln*, zusammengefügt sind, und auf einer zuerst sich etwas senkenden, dann wieder erhebenden Fläche, der *Aludelbahn*, herab, dann wieder hinauf steigen und sich in den Schornstein öffnen. Nach beendigtem Brande werden die Aludeln auseinander genommen, wobei das in ihnen verdichtete Quecksilber auf der Aludelbahn zusammenfließt. — In Ungarn gewinnt man Quecksilber durch Rösten von Fahlerzen und Auswaschen des in den oberen Erzschichten verdichteten Quecksilbers. Schabus (*Wien. Akad. Ber.* 9, 395; *J. B.* 1852, 764). — Wagner (*J. pr. Chem.* 98, 23; *J. B.* 1866, 834) empfiehlt Schwefelbariumlösung (50 g Ba im l) zum Ausziehen von Schwefelquecksilber aus Erzen. 1 l davon löst bei 40° bis 50° etwa 60 g Zinnober. S. auch Quecksilber und Barium. — Das Quecksilber kommt theils in ledernen Säcken in den Handel, theils in schmiedeeisernen Flaschen, das chinesische in Bambusröhren (*Ann. Pharm.* 52, 144).

Reinigung von fremden Metallen. 1. Durch Destillation. Man destillirt das Quecksilber für sich oder besser mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt, aus eisernen Retorten. Die Bedeckung mit Eisenfeile verhindert oder erschwert das Uebersprítzen. Violette (*Compt. rend.* 31, 546; *J. B.* 1850, 635) empfiehlt, besonders für Destillation von Silberamalgam, überhitzten Wasserdampf. Weinhold (*Progr. der k. Gewerbesch. zu Chemnitz*, Ostern 1873, 8) destillirt das

Quecksilber aus einer Glaskugel im Vacuum bei 180 bis 200° mit Hülfe eines continuirlich arbeitenden Apparats. S. die Beschreibung und Zeichnung a. a. O. Dörffurt setzt $^{1}/_{10}$ Zinnober zu, dessen Schwefel die fremden Metalle zurückhält. — Sehr kleine Mengen von fremden Metallen verzögern die Destillation bedeutend, so Blei und Zink. In gleicher Zeit gingen von reinem Quecksilber 67 Th. über, von mit $^{1}/_{10000}$ Blei versetztem nur 5. Gold, Iridium, Silber, Kupfer, Zinn, Nickel, Kadmium und Arsen sind ohne Einfluß auf die Schnelligkeit der Destillation, Platin vermehrt dieselbe, wenn man es 1 bis 2 Tage mit dem Quecksilber bei 50 bis 80° digerirt. In gleicher Zeit gingen von mit Platin versetztem Quecksilber 86 bis 89,5 Th. über, von reinem nur 70. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 337). Nach Barreswil (*J. Pharm.* [3] 9, 256) beruht die Verzögerung der Destillation durch oxydirbare Metalle auf der Bildung einer die Dampfbildung verhindernden Oxydschicht. Vergl. Berzelius (*Berz. J. B.* 27, 109). — 2. Man destillirt durch Destillation dargestellten Zinnober oder Quecksilbersublimat mit 1 Th. Kalk oder Eisenfeile. — 3. Man zersetzt rothes Quecksilberoxyd durch Destillation. Das übergegangene Metall ist oxydhaltig und erscheint daher schmutzig und schwer beweglich. Von diesem Fehler wird es durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder warmer verdünnter Schwefelsäure befreit. Mohr (*Ann. Pharm.* 25, 222). Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 333) digerirt 1 k Quecksilber mit 50 g verdünnter Salpetersäure und Wasser, wodurch die leichter als Quecksilber oxydirbaren Metalle gelöst werden, löst das rückständige Metall in Salpetersäure, so daß etwa 100 g Quecksilber zurückbleiben, welches die weniger oxydirbaren Metalle enthält, verwandelt das salpeters. Salz in Oxyd, destillirt dieses, zieht etwa gebildetes Oxyd durch Digeriren mit Schwefelsäure aus, wäscht mit Wasser und trocknet im leeren Raum. — Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] 48, 29) übergießt zinnhaltiges Quecksilber mit Salzsäure, die mit $^{1}/_{8}$ Vol. wässriger schwefliger Säure vermischt ist, läßt unter Schütteln einige Tage an der Sonne stehen, wobei sich Wasserstoff und Schwefelwasserstoff entwickeln, und digerirt schließlich noch einige Stunden bei 80°. — 4. Durch Oxydation der fremden, das Quecksilber verunreinigenden Metalle. Man läßt das Quecksilber aus einem Stechheber mit langer, fein ausgezogener Spitze in einem feinen Strahle in ein 1,25 m hohes, 50 mm weites, mit Wasser und 100 cbcm Salpetersäure gefülltes Glasrohr fliessen. Das untere Ende des Rohres trägt eine 130 bis 150 mm aufwärts, dann abwärts gebogene Ausflußröhre, aus welcher das durch Berührung mit der Säure gereinigte Metall austritt. L. Meyer (*Anal. Zeitschr.* 2, 241; *J. B.* 1863, 660). Weinhold (*Carl's Repertor.* 3, 444). Bei stark verunreinigtem Quecksilber ist oft wiederholtes Durchfließen erforderlich. Kr. — Früher kochte man das unreine Quecksilber mit salpeters. Quecksilberoxydul oder mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure oder schüttelte damit. Branchi (*Repert.* 6, 77) empfahl Schütteln mit Schwefelsäure. Ulex (*Ann. Pharm.* 60, 210) schüttelt 1 k Quecksilber 10 Minuten mit 15 g wässrigem Eisenchlorid von 1,48 spec. Gew. und 15 g Wasser, wobei es sich durch Bildung und Zwischenlagerung von Quecksilberchlorür fein vertheilt und die fremden Metalle an das Eisenchlorid abgiebt. A. Wild (*Pogg.* 144, 137; *Chem. Centr.* 1871, 769) bringt 1 k Quecksilber in eine 2 l fassende Flasche, versetzt mit 30 g Eisenchloridlösung von 1,23 spec. Gew., schüttelt bis zur feinsten Vertheilung, verdünnt, wäscht mit Wasser durch Decanthiren und bewirkt die Vereinigung des einen grauen Brei bildenden Quecksilbers durch Erwärmen und Reiben. Es ist noch mit Wasser wiederholt zu schütteln, mit Fließpapier zu trocknen, durch ein mit einer Nadel durchstochenes Filter von Schreibpapier zu filtriren und wird zum vollständigen Austrocknen neben Vitriolöl in das Vacuum der Luftpumpe gebracht, wo bei höchstens 1 cm dicker Schicht das Austrocknen in einigen Stunden beendigt ist. Reines Quecksilber darf in Salpetersäure gelöst, abgedampft und geglüht, oder mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Glaskolben sublimirt, keinen Rückstand lassen. Es muß beim Fließen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben, darf keinen *Schweif ziehen* und darf beim Schütteln mit trockner Luft kein schwarzes Pulver geben. Der Schweif besteht nach Meier (*N. Rep. Pharm.* 1, 1; *J. B.* 1852, 413) aus den Amalgamen fremder Metalle mit viel adhärirendem Quecksilber.

Eigenschaften. Gefriert nach Cavendish bei — 39°38, nach Hutchins bei — 39°44, unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer, in regelmässigen Oktaedern und Nadeln krystallisirten, ductilen, mit dem Messer zu schneidenden, zinnweißen Masse von körnigem Bruche, und von 14,391 spec. Gew. — Stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr cohärirende, doch sehr dünne, am Glase wenig adhärirende Flüssigkeit dar. Spec. Gew. bei 0° (gegen Wasser von 4° = 1) 13,5959 Regnault (*Phil. Mag.* 27, 226), unter denselben Umständen 13,595 Kopp; 13,589 Biot u. Arago, bei 4° 13,5886, bei 26° 13,535 Kupffer; 13,5592 Karsten; 13,568 Cavendish und Brisson, 13,575 Fahrenheit, bei 10° 13,613 Briddle; bei 15° 13,573, Holzmann; bei 4° im Vacuum (gegen Wasser von 4° = 1) 13,594, Balfour Stewart. In sehr dünnen Schichten mit blauer, etwa ins Violette spielender Farbe durchscheinend. Melsens (*Instit.* 1846, Nro. 605, 279). Ueber Bildung von Quecksilberblasen s. A. W. Hofmann (*Deutsch. Ges. Ber.* 2, 264; *J. B.* 1869, 191). Das Quecksilber läßt sich durch Schütteln mit Wasser, Aether oder Terpentinöl, besonders mit conc. Essigsäure, Böttger (*N. Jahrb. Pharm.* 8, 142), mit verschiedenen Salzlösungen, z. B. Chlorcalcium, Salmiak, Salpeter, Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 333), durch Reiben mit Schwefel, Schwefelantimon, Zucker, Fett u. s. w., auch im leeren Raum in ein graues Pulver, *Aethiops per se*, verwandeln. Dieses besteht aus Quecksilberkügelchen, welche durch die fremden Materien getrennt sind und bei Entfernung derselben wieder zusammenlaufen. *Exstinction, Tödten des Quecksilbers.* Brugnatelli, Proust (*A. Gehl.* 6, 394), A. Vogel (*Ann. Chim.* 58, 171; 74, 220. — *Schw.* 4, 393), Roux (*J. Pharm.* 11, 215). Walz (*Chem. News* 22, 217; *J. B*, 1870, 373) unterscheidet die mechanische (durch Wasser, Lösungen neutraler Salze u. s. w.) und eine chemische Exstinction durch geringe Mengen einer gebildeten Quecksilberverbindung veranlaßt. Letztere wird durch dichroms. Kali, übermangans. Kali, Eisenchlorid, Ferridcyankalium, unterschwefligs. Natron u. a. hervorgerufen. In guter grauer Quecksilbersalbe bildet das Quecksilber Kügelchen von 1/500 bis 1/1000 Linie Durchmesser. Ehrenberg (*Pogg.* 24, 40). Nach Bärensprung (*J. pr. Chem.* 50, 21; *J. B.* 1850, 332) hält ältere Salbe einen Theil des Quecksilbers als Oxydul, nach Donovan (*Schw.* 28, 291) und nach Voit (Dessen *Physiologisch-chem. Untersuch.*, Augsburg, 1857; *Ann. Pharm.* 104, 359) als fettsaures Quecksilberoxydul; nach Oettingen (*De ratione, qua calomelas mutetur*, Dorpat, 1848) ist weder freies, noch fettsaures Oxydul vorhanden. — Das Quecksilber siedet bei 360° Dulong u. Petit, bei 357°25 Regnault (*Compt. rend.* 50, 1063), bei 356° Heinrich, bei 349° Dalton, bei 346° Crichton und verwandelt sich dabei in farblosen Dampf. Dampfdichte 6,976 Dumas, 6,7 (bei 882° genommen), Bineau, 7,03 Mitscherlich (Vrgl. I, 1, 32). — Schon bei gewöhnlicher Temperatur (nicht mehr bei — 6°7, Faraday, noch bei — 13°, Regnault (*Compt. rend.* 73, 1462), selbst noch unterhalb — 44°, Merget [*Compt. rend.* 73, 1356]), verdunstet das Quecksilber merklich, sowohl im luftleeren als lufterfüllten Raume. Goldblättchen, über Quecksilber in einer Flasche 2 Monate aufbewahrt, versilbern sich. Faraday (*Schw.* 32, 482; *Pogg.* 9, 7). An dem oberen Rande des Halses und dem Glasstöpsel einer schlecht verschlossenen Flasche mit Jod, welche in einem vor Luftzug geschützten Schranke etwa 2 Monate, bei unter 13°, 2 Fuß über einem mit 15 k Quecksilber gefüllten Troge aufbewahrt worden war, hatte sich ein rothes Sublimat von Jodquecksilber gebildet. J. Davy (*N. Edinb. phil. J.* 19, 49). Nach Karsten (*Pogg.* 71, 245; *J. B.* 1847 u. 1848, 96) bringt das Quecksilber noch unter 0° durch Verdunsten das Bild auf einer Daguerrotypplatte hervor. — Mittelst sehr fein vertheilten Schwefels (*utricules de soufre*) fand Brame (*Instit.* 1849, 403; *J. B.* 1849, 40), daß der Quecksilberdampf bei 12° sich über

1 m erhebe, daß er selbst bei 8° keine begrenzte Atmosphäre bilde, bei gewöhnlicher Temperatur aus Amalgamen und Quecksilbersalben verdunste, bei Gegenwart von Schwefeldampf und Luft nach dem Gesetz der Mischung von Gasen sich verbreite, dagegen bei Gegenwart von Luft und Joddampf, sowie von dem sich hierbei bildenden Jodquecksilberdampf jenem Gesetze nicht zu folgen scheine. Vergl. STOKES und SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Anz.* 1872, 121). Nach DEIMAN, PAATS, VAN TROOSTWYCK u. LAUWERENBURGH (*Ann. Chim.* 22, 122), sowie nach BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 64, 924, 983; *J. B.* 1867, 755) äußert der bei gewöhnlicher Temp. gebildete Quecksilberdampf auf Pflanzen schädliche Wirkung. — Quecksilber, in feuchtem Thon vertheilt, verflüchtigte sich beim Trocknen des Thons bei 100° in erheblicher Menge. MALLET (*Sill. Am. J.* [2] 30, 124; *J. B.* 1860, 194). Hierher scheint auch folgende Beobachtung zu gehören: In einem Schiffe an der spanischen Küste floß Quecksilber aus verfaulten Säcken aus und drang in den mit faulendem Wasser gefüllten Schiffsraum. Es entwickelte sich eine elastische Flüßigkeit, welche alle Metalle mit einer Quecksilberlage überzog, und bei der ganzen Schiffsmannschaft heftigen Speichelfluß hervorbrachte. BURNETT (*Phil. Trans.* 1823, 402; *Gilb.* 40, 347).

Das Quecksilber ist *zweiwerthig*; in einigen seiner Verbindungen sind zwei zweiwerthige Atome zu einem, ebenfalls zweiwerthigen Atom vereinigt. Atomgewicht 200. — Durch Glühen von Quecksilberoxyd fand SEFSTRÖM (*Schw.* 22,328) als wahrscheinlichste Zahl 202,5 (O = 16), TURNER (*Ann. Pharm.* 13, 14) in 2 Versuchen 200,8 u. 200,0 (O = 16). Durch Fällen des Chlorids mit Zinnchlorür und Wägen des im Vacuum getrockneten Quecksilbers erhielt TURNER in 2 Versuchen die Zahl 200,0 (Cl = 35,5; O = 16). Durch Glühen von Quecksilberoxyd und Wägen des gebildeten Metalls fanden ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 31, 385) im Mittel 200,14. Vergl. BERZELIUS (*Berz. J. B.* 25, 36); ERDMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 37, 65). MILLON (*Compt. rend.* 20, 1291) glühte Quecksilberchlorid mit Aetzkalk in Wasserstoff und wog das Metall; Er fand im Mittel von 4 Versuchen 200,43 (Cl = 35,5). SVANBERG (*Stockh. Akad. Afhandl.* 1845; *J. B.* 1847 u. 1848, 445) versuchte vergebens nach mehreren Methoden das Atomgew. des Quecksilbers mit Sicherheit zu bestimmen; nach der von MILLON angewandten Methode fand er 199,6, 199,7, 199,9.

Verbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber bleibt auch bei langem Schütteln mit Sauerstoff, Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd oder Kohlensäure unverändert; nur bei Gegenwart fremder Metalle wird beim Schütteln mit Sauerstoff oder Luft ein graues pulvriges Gemenge der fremden Metalloxyde mit fein vertheiltem metallischen Quecksilber erzeugt. Es oxydirt sich bei langem Erhitzen an der Luft ohne Feuererscheinung zu Oxyd. (S. dieses III, 745). Es zersetzt den Wasserdampf bei keiner Temperatur. Nach WIGGERS (*Pogg.* 41, 440) und ANTHON (*J. pr. Chem.* 15, 123) löst es sich etwas beim Kochen mit Wasser, weder FAVROT u. PATON (*J. Chim. méd.* 14, 306), GIRARDIN (*Das.* 9, 283), noch L. GMELIN (*Dieses Handb.* 4. Aufl. 3, 470) und RIEGEL (*Arch. Pharm.* [2] 61, 294) bestätigen diese Angabe. — Mit Wasser und Luft geschüttelt, bildet es Ozon, so daß bei Zusatz von Jodkaliumstärke diese gebläut und Kaliumquecksilberjodid gebildet, SCHÖNBEIN (I, 2, 25); bei Gegenwart von Kochsalz Natriumquecksilberchlorid gebildet und Guajaktinctur tief gebläut wird. VOIT (*Ann. Pharm.* 104, 244). Verhalten gegen Säuren s. bei diesen. Mit kalter Lösung von übermangans. Kali geschüttelt, bildet es Oxydul, mit heißer Oxyd. KIRCHMANN (*Arch. Pharm.* 200, 203). Die Quecksilberverbindungen werden in der Hitze verflüchtigt oder zersetzt, das phosphors. Quecksilberoxydul jedoch nur schwierig vollständig. Sie liefern beim Erhitzen mit kohlens. Natron metallisches Quecksilber.

Quecksilber und Sauerstoff.

A. *Quecksilberoxydul.* Hg^2O. — Man zersetzt ein Quecksilberoxydulsalz oder Quecksilberchlorür mit überschüssigem wässrigem Alkali, wäscht

und trocknet den Niederschlag bei Lichtabschluß. DONOVAN übergießt in Wasser vertheiltes Quecksilberchlorür sogleich mit überschüssigem Kali, da bei zu wenig Kali Quecksilberoxychlorür entsteht, welches sich dann in Quecksilberoxychlorid verwandelt, worauf man bei weiterem Kalizusatz ein Gemenge von Oxydul, Oxyd und Metall erhält. Das Oxydul giebt beim Reiben nur wenige Quecksilberkugeln. — DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 310) läßt salpeters. Quecksilberoxydul in überschüssiges weingeistiges Kali fließen. Dieses Oxydul ist schwarz, ins Gelbbraune, giebt an verdünnte Salzsäure nichts ab und löst sich völlig in conc. Essig. Nach GUIBOURT (*Ann. Chim. Phys.* 1, 422) läßt sich kein reines Oxydul darstellen, da das gefällte beim Auswaschen auch im Dunkeln zu Metall und Oxyd wird. Auch LEFORT (*J. Pharm.* [3] 8, 5) hält den durch Aetzalkalien erzeugten Niederschlag, da er Blattgold amalgamirt, für ein Gemenge von Oxyd und Metall. — Geschmack- und geruchloses braunschwarzes Pulver. Spec. Gew. des aus Kalomel durch Kali dargestellten 8,95 KARSTEN, 10,69 HERAPATH; hält neben Schwefelsäure getrocknet, kein Wasser. SCHAFFNER. — Wird durch das Licht, oder durch gelindes Erhitzen [nach DONOVAN, nicht nach A. VOGEL (*Ann. Chim.* 84, 221) schon durch Erwärmen auf 100°] in Oxyd und Metall, durch Glühen in Metall und Sauerstoff zerlegt. Verpufft mit Phosphor geschlagen; wird langsam durch Phosphorwasserstoff zersetzt. GRAHAM. Wässrige phosphorige Säure reducirt das Oxydul zu Metall, BRAAMCAMP u. SIQUEIRA-OLIVA; Kalium und Natrium wirken bei ihrem Schmelzpunkte unter lebhafter Feuerentwicklung und schwacher Detonation. GAY-LUSSAC u. THENARD. Schwache Basen und selbst Wasser, H. ROSE, kohlens. Ammoniak, WITTSTEIN, salpeters., H. ROSE, wässriges Jodkalium, BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 189) und conc. Salmiaklösung, PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 27), L. THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, 179), zerlegen unter Ausscheidung von Metall und Bildung von Oxyd oder von einer Oxydverbindung.

			SEFSTRÖM.	FOURCROY u. THEN.	DONOVAN.	GUIBOURT.	ZABOADA.	BRAAMC. u. SIQ. OL.	CHENEVIX.
2Hg	400	96,15	96,2	96,16	96,04	95,69	95	92,5	89,2
O	16	3,85	3,8	3,84	3,96	4,31	5	7,5	10,7
Hg^2O	416	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,0

Quecksilberoxydulsalze. — Sie bilden sich beim Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit kalter Salpetersäure, oder mit kochender conc. Schwefelsäure oder endlich durch Doppelzersetzung. Die den Oxydulsalzen entsprechenden Haloidsalze entstehen durch directe Vereinigung. Die normalen Quecksilberoxydulsalze sind weiß, in Wasser meist nur bei Zusatz freier Säure löslich; reines Wasser zersetzt sie in sich auflösendes saures und in ungelöst bleibendes basisches Salz oder in der Hitze in Metall und Oxydsalz. Die basischen Salze sind meist gelb gefärbt. Alle löslichen Oxydulsalze röthen Lackmus, schmecken metallisch und wirken giftig, wenn gleich weniger heftig als die Oxydsalze. — Aus den Quecksilberoxydulsalzen wird durch folgende Stoffe Metall abgeschieden: Durch Kohle, welche sich nach BOECK unter salpeters. Oxydul in 2 Tagen mit Quecksilberkugeln bedeckt; durch Phosphor, BOECK, FISCHER, phosphorige und unterphosphorige Säure, BRAAMCAMP u. S. OLIVA, und durch schweflige Säure. Aus salpeters. Quecksilberoxydul fällt schweflige Säure sogleich Metall als schwarzgraues Pulver, aber auch bei überschüssiger schwefliger Säure bleibt noch nach Tagen ein Theil gelöst, welcher erst beim Kochen niederfällt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273).

— Durch Wasserstoff, jedoch nicht bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Druck [von über 100° Atmosphären, BRUNNER (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 125)] scheidet Wasserstoff aus salpeters. Quecksilberoxydul Metall, BEKETOFF (*Compt. rend.* 48, 442; *J. B.* 1859, 67). Durch Zinn, Kadmium, Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Arsen. Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Wismuth fällen aus salpeters. Quecksilberoxydul in 24 Stunden alles Quecksilber; bei den andern Metallen zeigt sich noch Quecksilber in Lösung. Schwefels. Quecksilberoxydul oder in Wasser vertheiltes Quecksilberchlorür werden durch Zink nicht reducirt. ROSE (*Pogg.* 70, 311). Eisen ist ohne Wirkung, weil es passiv wird. Bisweilen entsteht zugleich ein weißer oder gelber Niederschlag; dieser ist bei Zink, Kadmium und Kupfer basisch-salpeters. Quecksilberoxydul, bei Wismuth basisch-salpeters. Wismuthoxyd, bei Blei basisch-salpeters. Quecksilberoxydul mit Bleioxyd; das Zinn überzieht sich mit einem braunen Pulver, das Antimon mit einem gelbbraunen, welches immer dunkler wird und nach einigen Tagen in Quecksilberkugeln übergeht. FISCHER (*Pogg.* 9, 258). Auch Messing, Silberzink, Silberzinn und Silberblei reduciren das Quecksilber, Silberkupfer reducirt, wenn es auf 1 Th. Kupfer höchstens 3 Th. Silber hält. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). Eisen und Arsen fällen bei gewöhnlicher Temperatur die Quecksilberoxydulsalze. ORFILA (*J. Chim. méd.* 6, 321). Sehr conc. salpeters. Quecksilberoxydul wird durch Eisen, welches darin passiv wird, nicht gefällt, verdünnteres, sowie essigs. leicht. GMELIN. Kupfer überzieht sich in der Quecksilberlösung mit einer matten grauen Haut, die beim Reiben silberweiß wird. — Durch Zinnchlorür. Dieses fällt zuerst Quecksilberchlorür, welches hierauf in metallisches Quecksilber übergeht. Man versetze das Quecksilbersalz mit conc. Salzsäure, löse krystallisirtes Zinnchlorür im Ueberschuß darin auf und erhitze. SOUBEIRAN. — Durch Eisenvitriol. KEIR (*Schw.* 53, 166), ORFILA. Aus salpeters. Quecksilberoxydul fällt Eisenvitriol zuerst schwefels. Quecksilberoxydul, welches bald zu grauen Quecksilberkugeln wird. GMELIN. Quecksilberchlorür wird nicht zersetzt. H. ROSE. Anhaltendes Kochen mit Wasser färbt die Quecksilberoxydulsalze dunkel, indem das Oxydul sich theilweise in Quecksilber und Oxyd zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 53, 117). — Durch Terpentinöl, ORFILA, und einige andere organische Verbindungen. Zucker fällt beim Kochen aus essigs. Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber nebst wenig Oxydul. A. VOGEL. Blausäure und Cyankalium fällen die Hälfte des Quecksilbers unter Bildung von Cyanquecksilber. $Hg^2O + 2HCy = Hg + HgCy^2 + H^2O$. — Ameisensäure oder ameisens. Alkalien scheiden beim Erwärmen oder Stehen Metall aus.

Schwefelwasserstoff fällt ein schwarzes Gemisch von Quecksilber und Quecksilbersulfid. Auch aus Quecksilberchlorür und luftfreiem Schwefelwasserstoffwasser erhält man unter 15° und im Dunkeln dasselbe Gemisch; selbst unmittelbar nach der Fällung hält es Quecksilberkügelchen. Der Niederschlag giebt beim Behandeln mit starker Salpetersäure in der Kälte, oder beim Erhitzen mit weniger conc., unter Stickoxydentwicklung die weiße Verbindung $Hg.O^2.(NO^2)^2$, 2 HgS, [nicht, wie gewöhnlich, z. B. bei ROSE (*Handb. d. anal. Chem.*, Leipzig, 1867, 1, 86) angenommen wird, schwefels. Quecksilberoxydul]. Das Filtrat hält reichlich salpeters. Quecksilberoxyd nebst Spuren von Schwefelsäure; bei Anwendung von schwacher Salpetersäure entsteht außer salpeters. Oxyd auch vorübergehend Oxydulsalz. BARFOED (*Lärebog i anal. Chem.*, Kopenhagen 1863, 370, 376. — *Tidsskr. f. Physik og Chem.* 3, 1; *J. pr. Chem.* 93, 230). Auch bei einer ungenügenden Menge Schwefelwasserstoff ist der Niederschlag schwarz. H. ROSE. Durch gelbes Schwefelammonium geht er in Sulfid über, GMELIN, und verhält sich dann wie dieses (III, 756). Absoluter Weingeist mit 6 Maaß Schwefelwasserstoffgas beladen, wirkt nicht auf die trocknen Quecksilbersalze. PARNELL. — Farbloses Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von derselben Beschaffenheit

wie der durch Schwefelwasserstoff erzeugte. — Freie Trithionsäure giebt einen schwarzen Niederschlag. LANGLOIS. — Unterschwefligs. Alkalien fällen Schwefelquecksilber, die Flüssigkeit hält Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 241). — Verdünnte Schwefelsäure fällt weißes schwefels. Quecksilberoxydul, in freien Säuren nur wenig löslich, am löslichsten in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und in Lösungen von schwefels. Alkalien. H. ROSE. — Jodwasserstoff oder Jodkalium fällt grüngelbliches Quecksilberjodür, im Ueberschuß des Fällungsmittels unter Abscheidung von Quecksilber als Jodquecksilberkalium löslich. Bromwasserstoff oder Bromkalium fällen weißes Quecksilberbromür, Salzsäure und gelöste Chlormetalle weißes Quecksilberchlorür. Aus concentr. Flüssigkeiten fällt der Niederschlag käsig, aus verdünnten feinpulvrig nieder; noch bei 80000-facher Verdünnung zeigt sich Opalisiren. PFAFF. Der Niederschlag löst sich nicht merklich in überschüssiger Salzsäure, aber beim Kochen mit starker Salpetersäure oder Salpetersalzsäure; er schwärzt sich mit Kali oder Ammoniak.

Kali oder Natron fällen schwarzes, mit Oxyd und Quecksilber vermischtes Oxydul. S. oben. Ammoniak giebt einen schwarzen oder grauen Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß von Ammoniak und in kalter verdünnter Salpetersäure; kochende Salpetersäure verwandelt ihn in eine weiße Verbindung. H. ROSE. Aus salpeters. Quecksilberoxydul erhält man zuerst eine ammoniak- oder amidhaltige Verbindung, durch überschüssiges Ammoniak sich in ähnliche, theilweise sich lösende Quecksilberoxydverbindungen und metallisches Quecksilber zersetzend. BARFOED. — Gesättigt-kohlens. Kali oder Natron erzeugen eine schmutzigweiße, bald sich schwärzende Fällung; halbgesättigt-kohlens. Kali oder Natron geben einen weißen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag. Wenig kohlensaures Ammoniak giebt eine graue, mehr eine schwarze Fällung. — Kohlens. Baryt, Strontian oder Kalk, sowie kohlens. Magnesia fällen die Quecksilberoxydulsalze schon in der Kälte. DEMARÇAY. Es wird, wenigstens durch kohlens. Baryt, nicht Oxydul, sondern Oxyd mit Metall abgeschieden. H. ROSE. — Phosphors. Natron fällt weißes phosphors. Quecksilberoxydul, durch längeres Kochen mit Wasser grau werdend. H. ROSE. Bis zu 10000-facher Verdünnung. PFAFF. — Chroms. und dichroms. Kali fällen selbst aus sehr verdünnten Lösungen chroms. Quecksilberoxydul als lebhaft rothen Niederschlag.

Oxalsäure fällt weißes oxals. Quecksilberoxydul, in Wasser ganz, in Salpetersäure schwierig löslich. So auch oxals. Alkalien bis zu 10000-facher Verdünnung. PFAFF. — Ferrocyankalium fällt weißes, gelatinöses Ferrocyanquecksilber; Ferridcyankalium rothbraunes, allmählich weiß werdendes Ferridcyanquecksilber. Galläpfeltinctur fällt die Quecksilberoxydulsalze braungelb. — Die nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze lösen sich meistens in Salpetersäure.

B. *Quecksilberoxyd.* HgO. — *Bildung.* III, 742. — 1. Durch monatelanges Erhitzen des Quecksilbers bis zum Kochen in einem mit Luft gefüllten Kolben mit langem Ansatzrohr wird rothes Quecksilberoxyd, *Mercurius praecipitatus per se*, erhalten. — 2. Man zersetzt ein inniges Gemenge von salpeters. Quecksilberoxydul oder -Oxyd mit gleich viel metallischem Quecksilber durch langsames Erhitzen, welches bis zur Zerstörung aller Salpetersäure, nicht aber zur Zersetzung des Oxyds gesteigert wird. *Mercurius praecipitatus ruber.* Hält die Salpetersäure Salzsäure, so mischt sich

Oxychlorid bei. PAISSÉ (*A. Gehl.* 5, 654.) — 3. Man fällt ein gelöstes Quecksilberoxydsalz durch überschüssiges Kali und wäscht den hell pomeranzengelben pulvrigen Niederschlag. SIEWERT (*Ann. Pharm.* 125, 226; *J. B.* 1863, 279) findet in dem aus Quecksilberchlorid dargestellten Oxyd auch nach sorgfältigem Auswaschen noch 1 Proc. Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Kali.

Durch längeres Auswaschen des essigs. Quecksilberoxyds mit kaltem oder heißem Wasser, des Salzes $3HgO,N^2O^5,H^2O$ besonders durch heißes Wasser, durch Behandeln des braunen Oxychlorids, $4HgCl^2,HgO$, oder des schwarzen Oxychlorids, $2HgO,HgCl^2$, mit kalten kaustischen oder heißen kohlens. fixen Alkalien erhält man rothes Oxyd. Dagegen liefern mehrere andere Oxychloride mit kaustischen Alkalien gelbes Oxyd. Auch wird durch Eintropfen der bei 15° gesättigten Quecksilberchloridlösung in conc. gesättigt-kohlens. Kali oder Natron rein gelbes Oxyd erhalten.

Eigenschaften. Das nach 1 oder 2 im Kleinen dargestellte Oxyd bildet ein mattes bräunlich ziegelrothes lockeres Pulver; bei der Bereitung im Großen wird es krystallisch, körnig und schuppig, glänzend und lebhaft ziegelroth erhalten. Nach NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 114, 612; *J. B.* 1861, 314) rhombisch. Vorherrschend Flächen in der Zone der Hauptaxe, nämlich die Prismen ∞P $\infty P\breve{3}$; $\infty P\breve{2}$; $\infty P\breve{^3/_2}$, $\infty P\breve{^3/_4}$, und das Makropinakoid $\infty P\bar{\infty}$. Am Ende der Hauptaxe fehlt nie das basische Pinakoid; außerdem zahlreiche Brachydomen: $P\breve{\infty}$; $^1/_3P\breve{\infty}$; $^1/_2P\breve{\infty}$; $^2/_3P\breve{\infty}$; $^4/_3P\breve{\infty}$; $2P\breve{\infty}$. — $6P : {^1/_3}P\breve{\infty} = 162°30'$; $0P : {^1/_2}P\breve{\infty} = 154°41'$; $0P : {^2/_3}P\breve{\infty} = 147°46$; $0P : P\breve{\infty} = 136°36'$; $0P : {^4/_3}P\breve{\infty} = 128°25'$; $0P : 2P\breve{\infty} = 117°52'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{3} = 167°44'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{2} = 161°56'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{^3/_2} = 156°30'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P = 146°53'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\breve{^3/_4} = 138°59'$. — Dagegen behauptet DESCLOIZEAUX (*Compt. rend.* 70, 830; *Ann. Chim. Phys.* [4] 20, 201) die monoklinische Form, wenigstens des nach 1 erzeugten Quecksilberoxydes. Die Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen des Klinopinakoids. Die Ränder dieser sechsseitigen Tafeln werden gebildet durch ∞P, $P\grave{\infty}$ und die Klinohemipyramide $P\grave{2}$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale $= 118°20'$; $\infty P : \infty P\grave{\infty} = *120°50'$; $\infty P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = *119°28'$; $P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = 121°4'$; $\infty P\grave{\infty} : P\grave{2} = 122°29'$; $P\grave{2} : P\grave{2} = 115°2'$; $\infty P : P\grave{\infty} = *126°40'$. Die Oberfläche der Krystalle ist treppenartig gestreift, wie so oft bei sublimirten Krystallen. Stark polarisirend; die Ebene der optischen Axen scheint parallel dem klinodiagonalen Hauptschnitte zu liegen. — Aus älterer Zeit: Als stumpfe Rhomboeder fand es SALADIN (*J. Chim. méd.* 7, 530) in einem Glase, welches ein Gemisch von Kalkwasser und Quecksilberchlorid enthielt.

Spec. Gew. 11,0 P. BOULLAY, 11,074 HERAPATH, 11,1090 KARSTEN, 11,29 bei 4° im Vacuum ROYER u. DUMAS, 11,136 bei 3°9 JOULE u. PLAYFAIR. — Wird bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz. Schmeckt widrig metallisch; heftiges scharfes Gift.

PELOUZE (*Compt. rend.* 16, 50) sieht im rothen und im gelben nach [3] dargestellten Quecksilberoxyd eine krystallische und eine amorphe Modification und betont ihr verschiedenes Verhalten: Glüht man gleiche Mengen beider in derselben Muffel, so zeigt sich das amorphe verflüchtigt, wenn die Zersetzung der krystallischen kaum angefangen hat. Trocknes Chlor zeigt die I, 2, 352 beschriebene verschiedene Wirkung. PELOUZE. GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 16, 309) wendet gegen PELOUZE ein, daß gleiche Mengen des rothen und gelben Oxyds, in Glasröhren in demselben schmelzenden Metallgemisch allmählich erhitzt, gleichzeitig anfangen Sauerstoff abzugeben, und bei Abkühlung gleichzeitig mit der Sauerstoffentwicklung aufhören; allerdings verliert das gelbe in derselben Zeit etwas mehr Sauerstoff; ist aber das rothe gepulvert, so ist der Unterschied gering. [Nach MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 333) verloren gleiche Mengen der beiden Oxyde in gleicher Zeit und bei derselben Temperatur 7,14 u. 7,12 Th.] — Trocknes Chlor erzeugt allerdings mit (1) viel weniger unterchlorige Säure, als mit (3), dieses ist aber aus der weit geringeren Oberfläche, die es darbietet und welche bald mit Chlorquecksilber überzogen wird, abzuleiten; wegen der langsamen Wirkung kann keine Erhitzung eintreten, welche bei (3) die Zersetzung beschleunigt. Unter Wasser verhalten sich beide Oxyde auch nach

Pelouze gegen Chlor gleich, weil sich hier das gebildete Chlorquecksilber löst. Gay-Lussac. — Indeß zeigen beide Oxyde auch in anderen Beziehungen bemerkenswerthe Verschiedenheiten: So kann man das rothe Oxyd mit Oxalsäure kochen, ohne daß seine Farbe bedeutend verändert wird, während das gelbe schon in der Kälte fast augenblicklich zu weißem oxals. Salze wird. Das gelbe Oxyd giebt, mit überschüssigem dichroms. Kali gekocht, das chroms. Salz $3HgO,CrO^3$, das rothe unter denselben Umständen $4HgO,CrO^3$. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 349). — Nach Hirzel (*Ann. Pharm.* 84, 258; *J. B.* 1852, 419) wird das bei 40 bis 50° getrocknete gelbe Oxyd bei höchstens 100° in trocknem Ammoniakstrom zu Stickstoffquecksilber (oder nach Weyl zu Dimercuriammoniumoxyd [s. unten]), das bei 160 bis 180° getrocknete wird selbst bei 150° nicht verändert. — Rothes Oxyd wird weder in der Kälte noch in der Hitze durch selenige oder durch Selensäure verändert, gelbes wird von beiden beim Erhitzen in basische Salze verwandelt. Köhler (*Pogg.* 89, 151). — Entsprechend ist das Verhalten gegen Jodsäure. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 570). — Rothes Oxyd löst sich nur wenig in wässrigem schwefels. Ammoniumoxyd und scheidet ein weißes basisches Salz aus, noch bevor die Flüssigkeit mit Oxyd gesättigt ist. Gelbes löst sich reichlich und läßt das basische Salz nicht eher fallen, bevor die Flüssigkeit mit Oxyd gesättigt ist. Schmieder (*J. pr. Chem.* 75, 137). — S. noch besonders das verschiedene Verhalten der beiden Oxyde gegen Quecksilberchlorid beim Quecksilberoxychlorid.

Das gelbe Oxyd ist nicht, wie Schaffner (*Ann. Pharm.* 51, 182) annahm, ein Hydrat mit 3 At. Wasser, sondern wasserfrei, Proust, Wallace (*Chem. Gaz.* 1858, 345; *J. B.* 1858, 202), Siewert (*Ann. Pharm.* 125, 226; *J. B.* 1863, 279); selbst wenn es bei 0° dargestellt, mit Wasser von 0° gewaschen, zwischen Papier gepreßt und neben Vitriolöl getrocknet ist. Millon.

Zersetzungen. Das Quecksilberoxyd schwärzt sich allmählich im Sonnenlichte, nach Guibourt, weil es oberflächlich in Sauerstoff und Metall, nach Donovan, weil es in Sauerstoff und Oxydul zerfällt. — In der Glühhitze verflüchtigt es sich völlig als Sauerstoff und Quecksilberdampf, welche sich beim Abkühlen theilweise wieder vereinigen, so daß das übergehende Quecksilber mit Oxyd bedeckt und dadurch zähflüssig ist. Ueber die Dissociation des rothen Oxyds s. Meyers (*Deutsche Ges. Ber.* 6, 11). — Das Oxyd verpufft mit Phosphor unter dem Hammer, liefert beim Kochen mit Phosphor und Wasser Phosphorquecksilber und wässrige Phosphorsäure, Pelletier; bei gewöhnlicher Temp. Metall und Phosphoroxyd. Dabei entstehen nach Braamcamp u. S. Oliva weder phosphorige Säure noch Phosphorsäure, nach Gmelin entsteht ein phosphors. Salz. Wässrige phosphorige Säure bildet Metall und Phosphorsäure. Braamcamp u. S. Oliva. — Beim Erhitzen mit Schwefel explodirt es heftig. Proust (*Gilb.* 25, 175). Kochende conc. wässrige schweflige Säure reducirt unter Bildung von Schwefelsäure zu Metall; kleine Mengen kalter schwefliger Säure bilden unter Temperaturerhöhung weißes schwefels. Quecksilberoxydul, von dem sich ein Theil löst, durch überschüssige schweflige Säure sehr langsam zu Metall reducirbar. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 29, 273.) — Chlor zersetzt das Oxyd in der Glühhitze in Sauerstoff und Quecksilberchlorid, bei niedrigerer Temp. in unterchlorige Säure und Quecksilberchlorid oder bei überschüssigem Oxyd in Quecksilberoxychlorid. Vergl. I, 2, 352. Unter kochendem Wasser vertheiltes Oxyd löst sich beim Einleiten als chlorsaures Salz und als Chlorid. Braamcamp u. S. Oliva. — Schmelzendes Kalium und Natrium zersetzen das Quecksilberoxyd unter heftiger Feuerentwicklung und schwacher Verpuffung in Quecksilber und Alkali. Gay-Lussac u. Thenard. Zinkfeile, Zinnfeile, Antimonpulver bewirken beim Erhitzen ebenfalls feurige Zersetzung. — Wässriges Zinnchlorür reducirt unter Temperaturerhöhung zu Metall, von dem gebil-

deten Zinnchlorid fällt ein Theil als basisches Salz nieder. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 80). Eisenoxydulhydrat und Eisenoxydulsalze reduciren zu Quecksilberoxydul, DUFLOS (*Schw.* 65, 115); ebenso wirkt erhitzte Zuckerlösung. A. VOGEL.

			SEFSTRÖM.	ERDMANN u. MARCHAND.	FOURCROY u. THENARD.	DONOVAN.	PROUST.
Hg.	200	92,59	92,68	92,596	92,4	92,75	92
O	16	7,41	7,32	7,404	7,6	7,25	8
HgO	216	100,00	100,00	100,000	100,0	100,00	100

Wässriges Quecksilberoxyd. — Das Quecksilberoxyd löst sich etwas in Wasser, THOMSON; die Lösung schmeckt stark metallisch, grünt Veilchensaft, überzieht sich an der Luft mit glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers, wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt und durch Ammoniak milchig getrübt. GUIBOURT. DONOVAN. Es löst sich reichlicher in kochendem Wasser, als in kaltem. ANTHON. BOUDET. Diese Löslichkeit bestätigen für das mit Salpetersäure dargestellte und für das gefällte Oxyd, ANTHON (*Repert.* 58, 305), MARCHAND (*Pogg.* 42, 459), für das durch Erhitzen (nach 1) dargestellte BOUDET (*J. Pharm.* 24, 253; *J. pr. Chem.* 14, 248). GOSSMANN (*Repert.* 61, 312), MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 372). 1 Th. auf nassem oder trocknem Wege bereitetes Oxyd löst sich in 20000 bis 30000 Th. Wasser, BINEAU (*Compt. rend.* 41, 509; *J. B.* 1855, 296); 1 Th. gelbes Oxyd bei längerem Stehen in 200000, nach dem Kochen und Erkalten in 125000 Th. Wasser. WALLACE (*Chem. Gaz.* 1858, 345; *J. B.* 1858, 902). Die Lösung wirkt nicht auf Curcuma, FONBERG (*Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 302), die kochend bereitete bläut Lackmus, BOUDET; die Lösung wirkt auf gereinigten Lackmus erst nach Zusatz von Salzwasser. BINEAU.

Quecksilberoxydsalze. — Sie bilden sich beim Auflösen des Oxyds in Säuren, durch Doppelzersetzung, oder beim Auflösen des Metalls in heißer überschüssiger Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. Das Quecksilberoxyd zerlegt die Sauerstoffsalze der Metalloxyde nicht oder nur sehr wenig, dagegen zerlegt es unter Bildung von Quecksilberchlorid, Quecksilberoxychlorid oder von Quecksilberhaloiddoppelsalzen die wässrigen Lösungen vieler Chlormetalle. S. das Nähere beim Quecksilberchlorid. — Die normalen Quecksilberoxydsalze, welche nicht färbende Säuren enthalten, sind meist farblos; die basischen Salze sind farblos oder gelb. Sie schmecken metallisch widrig und sind sehr giftig. Wasser, besonders heißes, zerlegt das schwefels. und das salpeters. Oxyd in sich lösendes saures und ungelöst bleibendes basisches Salz; die Haloidsalze Quecksilberchlorid, -Bromid und -Cyanid werden durch Wasser nicht zersetzt. Die Salze röthen Lackmus, das Quecksilberchlorid jedoch nur schwach und nicht mehr nach Zusatz von Chlorkalium. — Ihre wässrige Lösung wird meistens durch dieselben Stoffe, welche Quecksilberoxydulsalze reduciren, metallisch gefällt, nur daß häufig vorübergehend ein Oxydulsalz erzeugt wird. Phosphorige Säure scheidet aus dem Chlorid schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich alles Quecksilber als Chlorür, welches beim Erhitzen grau wird; aus dem salpeters. Oxyd fällt sie phosphors. Quecksilberoxyd, das beim Erwärmen sehr bald Metall abscheidet. H. ROSE. Schweflige Säure fällt aus salpeters. Oxyd zuerst weißes schwefels. Oxydul, welches durch mehr schweflige Säure in 24 Stunden völlig in Quecksilber verwandelt wird; doch bleibt selbst bei überschüssiger schwefliger Säure etwas Quecksilber gelöst, welches erst beim Kochen niederfällt. Basisch-schwefels. Quecksilberoxyd, $3HgO,SO^3$ löst sich in schwefliger Säure unter einer weißen, von schwefels. Quecksilberoxydul herrührenden Trübung und setzt beim Kochen alles Quecksilber metallisch ab. A. VOGEL. Das Verhalten des Chlorids s. bei diesem. — Dieselben Metalle, welche das Quecksilber aus dem salpeters. Oxydul reduciren, reduciren auch das salpeters.

Oxyd, nur langsamer, und scheiden dabei mehr weißes oder gelbes Pulver ab, welches bei Zink, Kadmium und Kupfer basisch-salpeters. Quecksilberoxydul ist, bei Wismuth basisch-salpeters. Wismuthoxyd, bei Antimon und Blei ein Gemenge von basischem Quecksilber- und basischem Antimon- oder Bleisalz. Fischer. — Aus mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzten Lösungen von schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd, oder aus der neutralen wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid wird durch Zink alles Quecksilber metallisch gefällt, ohne sich mit dem Zink zu amalgamiren; in einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Quecksilberchlorids amalgamirt sich das Zink schnell und das Quecksilber wird erst nach längerer Zeit mit Zink verbunden gefällt. Aehnlich verhalten sich Schwefel- und Salpetersäure; dabei wird Quecksilberchlorür gefällt. Die Einwirkung von Salzsäure auf Zink wird daher durch Zusatz von Sublimatlösung unterbrochen. H. Rose (*Pogg.* 70, 311). — Zinn erzeugt augenblicklich schwarzbraune Wolken, welche aufsteigen, haarförmig erstarren, an der Oberfläche der Flüssigkeit Metallglanz annehmen und in ein Metallhäutchen übergehen, zugleich entsteht etwas gelbes basisch-salpeters. Quecksilberoxyd. Eisen ist ohne alle Wirkung. Fischer (*Pogg.* 9, 258). — Das Verhalten der Metalle gegen Quecksilberchlorid s. bei diesem. — Bringt man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Quecksilberoxydsalzes ein Stück Zinn in Berührung mit einer Goldplatte, so wird diese amalgamirt, und verliert diese silberweiße Färbung nicht unter Salzsäure, dagegen beim Erhitzen. Smithson. Entsprechend wirkt ein aus einem Platinblech und aus Stanniol gebildetes galvanisches Element, auf dessen Platin sich das Quecksilber vorzugsweise niederschlägt. van den Broek (*Anal. Zeitschr.* 1, 512; *J. B.* 1862, 608). — Wenig Zinnchlorür fällt Quecksilberchlorür; mehr verwandelt dieses in Quecksilber. — Eisenvitriollösung scheidet aus salpeters. Quecksilberoxyd, nicht aus dem Chlorid, schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Quecksilber als Metall. H. Rose. — Der Zucker verwandelt beim Kochen das essigs. Quecksilberoxyd in essigs. Oxydul. A. Vogel. Ameisensäure, mit Quecksilberchlorid erwärmt, bildet augenblicklich Chlorür, bei stärkerem Erhitzen kann das Quecksilber metallisch abgeschieden werden. Ueberschuß von Salzsäure oder Chloralkalimetallen verhindert beide Reductionen.

Phosphorwasserstoffgas, durch die Lösung der Quecksilberoxydsalze geleitet, fällt eine theils weiße, theils gelbe Verbindung von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze, welche auch durch Ueberschuß des Phosphorwasserstoffs nicht zersetzt wird. H. Rose (*Pogg.* 40, 75). — Arsenwasserstoffgas giebt in der Sublimatlösung einen braungelben Niederschlag. H. Rose. — Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffalkalimetall im Ueberschuß fällen amorphes Quecksilbersulfid in schwarzen Flocken. — Noch bei 20000 Th. Wasser auf 1 Th. Quecksilberchlorid zeigt sich mit Schwefelwasserstoffkalium eine schwache Bräunung der Flüssigkeit und bei 40000 Th. Wasser eine schwache grünbraune Färbung. Lassaigne. Schwefelwasserstoff giebt mit Quecksilberchlorid noch sammelbare Niederschläge, wenn die Lösung in 100 cbcm 2, in 500 5, in 1500 10, in 2000 16, in 4000 20 mg Quecksilber hält. Doch erscheinen die Fällungen erst beim Stehen. Schneider (*Wien. Akad. Ber.* 40, 239; *J. B.* 1860, 663.) Absoluter Weingeist, welcher 6 Maaß Schwefelwasserstoff absorbirt hat, wirkt nicht auf trockne Quecksilbersalze. Parnell. Conc. Lösungen von Jodquecksilberwasserstoff werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Erst beim Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung setzt sich Quecksilbersulfidjodid oder Schwefelquecksilber ab. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 101; *J. B.* 1862, 610). Ganz ähnlich verhält sich Bromquecksilberwasserstoff. S. M. J. — Der schwarze Niederschlag löst sich nicht in Schwefelammonium [nach Claus (*Ann. Pharm.* 129, 209; *J. B.* 1864, 721) wenig in gelbem], auch nicht in Ammoniak, dagegen, wenn genug Schwefelammonium vorhanden ist, völlig in Kali, durch Säuren wieder fällbar. H. Rose. Er löst sich in Kali beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch das Gemisch, wird aber durch überschüssigen Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Weber (*Pogg.* 97, 76; *J. B.* 1856, 407). Er löst sich in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, nicht in Schwefelwasserstoffalkalimetallen. Barfoed. Er geht beim Uebergießen mit wässrigem Fünffachschwefelammonium oder -Kalium langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in rothen Zinnober über. — Eine ungenügende Menge

von Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffalkalimetall fällt aus den meisten Quecksilberoxydsalzen eine weiße Verbindung von Schwefelquecksilber und unzersetztem Salz. H. ROSE (*Pogg.* 13, 59). Oft ist der Niederschlag anfangs schwarz, braun oder gelb, wird aber durch Aufnahme von unzersetztem Salz bald weiß. Nur aus der Lösung des Cyanquecksilbers fällen auch ungenügende Mengen von Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in conc. essigs. Quecksilberoxyd löst sich anfangs das gebildete Schwefelquecksilber in dem essigs. Salz; dann scheidet sich essigs. Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber weiß und krystallisch ab; schließlich wird Alles zu Schwefelquecksilber. PALM (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1, 120; *J. B.* 1862, 220). Quecksilberchlorid oder salpeters. Quecksilberoxyd geben mit überschüssigem unterschwefligs. Natron einen weißen, sich wieder lösenden Niederschlag; bei weniger Natronsalz bleibt der weiße Niederschlag ungelöst, wird sogleich gelb, dann braun, dann langsam in der Kälte, schnell beim Kochen zu schwarzem Schwefelquecksilber. Bei überschüssigem Quecksilberoxydsalz behält die weiße Verbindung von Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydsalz ihre Farbe. H. ROSE (*Pogg.* 33, 240). Vergl. WACKENRODER (*Repert.* 61, 24) und Schwefelquecksilber (III, 756). — Jodwasserstoff und Jodkalium fällen aus den Quecksilberoxydsalzen Quecksilberjodid als anfangs blaßrothen, dann scharlachrothen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Quecksilberoxydsalz sowohl wie in überschüssigem Jodkalium löst. — Bromwasserstoffsäure und Bromkalium, Salzsäure und Chlornatrium fällen die Quecksilberoxydsalze nicht. — Aetzammoniak und kohlens. Ammoniak fällen aus Quecksilberchlorid weißes Mercuriammoniumchlorid, aus salpeters. Quecksilberchlorid die entsprechende salpeters. Verbindung. Zusatz von kohlens. Kali macht die Reaction empfindlicher. Vergl. I, 2, 505. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure, nicht in Ammoniak; bei Gegenwart von viel Säure bringt Ammoniak keinen Niederschlag hervor. — Fixe Alkalien fällen rothbraune basische Salze, welche durch überschüßiges Kali in gelbes Oxyd verwandelt werden. Hält die Lösung viel freie Säure, so giebt Kali keinen, oder erst später einen geringen Niederschlag. Natron trübt zuweilen nicht mehr, wo Kali noch fällt. Hält die Lösung ein Ammoniaksalz, so ist der durch Kali erzeugte Niederschlag weiß; hält sie Zucker, Gummi oder andere fixe organische Verbindungen, so erzeugt Kali in der verdünnten Lösung erst nach längerer Zeit einen schwarzen, in der conc. sogleich einen schmutziggelben Niederschlag, der beim Stehen oder Kochen durch Reduction des Oxyds zu Oxydul schwarz wird. — Gesättigt-kohlens. Kali und Natron fällen aus Quecksilberchlorid rothbraunes Oxychlorid, aus salpeters. Oxyd braunrothes basisch-kohlens. Salz. H. ROSE. Vergl. kohlens. Quecksilberoxyd (III, 752). Gegenwart von Ammoniaksalzen oder von organischen Stoffen wirkt hier wie bei den Aetzalkalien. Halbgesättigt-kohlens. Kali und Natron fällen aus schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd sogleich braunrothen Niederschlag; sie erzeugen beim Vermischen mit der äquivalenten Menge verdünnten Quecksilberchlorids eine weißliche Trübung, bald darauf Röthung der Flüssigkeit und krystallisches hochrothes Oxychlorid, ein Theil des Quecksilbers bleibt in Lösung. Bei Ueberschuß von halbgesättigt-kohlens. Natron erscheinen Trübung und Niederschlag später und bleiben dann ganz aus; auch in Kochsalz löst sich der Niederschlag. E. BILTZ (*Arch. Pharm.* [2] 140, 202). S. auch halbgesättigt-kohlens. Natron. — Kohlens. Baryt fällt aus schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd sogleich alles Quecksilber als braunes basisches Salz; Quecksilberchlorid wird selbst beim Kochen nicht gefällt. H. ROSE. Phosphors. Natron fällt aus salpeters.

Quecksilberoxyd sogleich weißen Niederschlag, der sich leicht in Kochsalz löst; schwefels. Quecksilberoxyd wird wegen Gehalts an freier Säure nicht gefällt; in der Lösung des Chlorids erscheint erst beim Stehen und besonders beim Erhitzen ein rother Niederschlag.

Chroms. oder dichroms. Kali fällen aus nicht zu verdünnten Quecksilberoxydsalzen gelbrothes chroms. Quecksilberoxyd, leicht in Salz- oder Salpetersäure löslich. Quecksilberchlorid wird durch dichroms. Kali nicht gefällt. — Oxalsäure oder halbgesättigt-oxals. Kali scheiden aus salpeters. oder schwefels. Quecksilberoxyd (nicht aus dem Chlorid, MILLON) weißes oxals. Quecksilberoxyd, schwer in Salpetersäure löslich. H. ROSE. — Cyankalium bringt höchstens ein schwaches Opalisiren hervor, durch mehr Cyankalium verschwindend; Quecksilberoxyd löst sich in wässrigem Cyankalium. Aus diesen Lösungen fällen Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium schwarzes Schwefelquecksilber. — Ferrocyankalium bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen eine weiße Fällung, die beim Stehen sich bläut unter Bildung von Berlinerblau und sich lösendem Cyanquecksilber. Ferridcyankalium ist ohne fällende Wirkung. Galläpfeltinctur fällt das Chlorid nicht, die übrigen Quecksilberoxydsalze pomeranzengelb. Vergl. FRICKHINGER (*Repert.* 35, 228). — Das Cyanquecksilber zeigt in vielen Beziehungen abweichende Reactionen. — Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast sämmtlich in Salzsäure oder Salpetersäure, mehrere auch in Chlorammonium oder salpeters. Ammoniak, und einige frisch gefällt in wässrigem Kochsalz. — Salpeters. Quecksilberoxyd setzt im Kreise der Volta'schen Säule am + Drath anfangs etwas *Hyperoxyd* ab, welches sich später in basisch [?] salpeters. Quecksilberoxyd verwandelt. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 218).

Quecksilber und Wasserstoff.

Wasserstoffquecksilber oder Hydrogeniumamalgam. — Man schüttelt Zinkamalgam, 1 bis 2 Proc. Zink haltend, mit dem gleichen Volum Wasserstoffplatinchloridlösung (oder Goldchlorid, welches schwächer wirkt), welches 10 Proc. festes Chlorid hält, unter Luftabschluß und guter Abkühlung heftig, trägt die schlammige, nicht metallglänzende Masse sofort in mäßig verdünnte Salzsäure, um noch anwesendes Zink, Zinkoxyd und Zinkoxychlorid zu lösen, welche die Haltbarkeit des Amalgams verringern würden, und wäscht nach dem Aufhören der starken Wasserstoffentwicklung mit Wasser. LÖW. Statt Platinchlorid läßt sich auch Palladiumchlorid anwenden. WALZ (*Chem. News* 22, 217; *Chem. Centr.* 1871, 21). — Metallglänzende Masse von Butterconsistenz, auf noch unverändertem Quecksilber schwimmend, von diesem leicht mechanisch zu trennen. Das Platin oder Gold findet sich größtentheils im entfernten Quecksilber, aber auch in dem Amalgam. LÖW. So auch das Palladium. WALZ. — Zersetzt sich trocken oder unter Wasser langsam, indem es unter beträchtlichem Aufschwellen Wasserstoff ausgiebt. Beim Erhitzen des zwischen Fließpapier gut getrockneten Amalgams in einem lufthaltenden Kolben bildet sich sofort Wasser. Reducirt Eisenchloridlösung zu Chlorür, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium, entfärbt übermangans. Kali. Bildet, wenn es mit Platin der Luft ausgesetzt wird, unter Wärmeentwicklung energisch Wasser. Das frisch dargestellte, ausgepreßte, aber nicht mit Salzsäure behandelte Amalgam entwickelt beim Erhitzen mit Wasser sein 150-faches Volum Wasserstoff. LÖW (*J. pr. Chem.* [2] 1, 307; *J. B.* 1870, 205).

Quecksilber und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaures Quecksilberoxydul.* — Fällt beim Vermischen des salpeters. Quecksilberoxyduls mit kohlens. Kali oder Natron als gelbes

Pulver nieder. Um das Salz mit Kohlensäure völlig gesättigt zu erhalten, mischt man salpeters. Quecksilberoxydul mit überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Kali, stellt einige Tage unter öfterem Umrühren hin, damit alles dem Niederschlage beigemengte basisch-salpeters. Quecksilberoxydul zersetzt werde, wäscht dann möglichst schnell, und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 59). Oder man reibt das krystallisirte salpeters. Quecksilberoxydul mit halbgesättigt-kohlens. Natron und Wasser zusammen und wäscht schnell aus. H. ROSE (*Pogg.* 53, 117). LEFORT (*J. Pharm.* Juillet 1845, 5) tropft sehr verdünntes salpeters. Quecksilberoxydul in eine kalt bereitete Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali, wäscht mit kohlens. Wasser, trocknet bei Lichtabschluß neben Vitriolöl und erhält ein hellgelbes Pulver, das Goldblech nicht amalgamirt, aber dem Licht ausgesetzt, sehr schnell schwarz wird und jetzt auf Gold reagirt. — Das Salz hat große Neigung, unter Verlust der Kohlensäure in ein Gemenge von Oxyd und Metall zu zerfallen. Dieses erfolgt schon beim Hinstellen unter schwach erwärmtem Wasser, WITTSTEIN, und sogleich beim Kochen. H. ROSE. Bereitet man das Salz durch Fällen mit kohlens. Kali oder Natron, so schwärzt ein Ueberschuß desselben durch Entziehung der Kohlensäure den Niederschlag. PFAFF. Wässriges Ammoniak schwärzt den Niederschlag, löst ihn bei der Digestion unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber auf, setzt dann an der Luft ein weißes Pulver ab, und läßt beim Verdunsten Quecksilberoxyd-Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 42). An der Luft verwandelt sich das Salz in Quecksilberoxyd. PROUST. Bei 130° verliert es in trocknem Zustande Kohlensäure und zerfällt in Oxyd und Metall. LEFORT.

			SETTERBERG. a	b	c	d	LEFORT.
Hg^2O	416	90,44	90,79	91,49	96,59	92,16	90,04
CO^2	44	9,56	9,21	7,89	2,89	7,17	
H^2O	. .	. .	.	0,62	0,52	0,67	
Hg^2O,CO^2	460	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

a war nach SETTERBERG's obiger Weise dargestellt und im Vacuum getrocknet; b ebenso, lufttrocken; c durch Eintröpfeln von salpeters. Quecksilberoxydul in halbgesättigt-kohlens. Kali, an der Luft gewaschen und getrocknet, schwärzlich, salpetersäurefrei; d durch Fällen von salpeters. Quecksilberoxydul mit überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Kali, sofortiges Filtriren, Waschen und Trocknen; hielt etwas Salpetersäure.

B. *Kohlensaures Quecksilberoxyd.* — a. $4HgO,CO^2$. — Man tropft salpeters. Quecksilberoxyd in einen großen Ueberschuß von gesättigt-kohlens. Kali oder Natron. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 19, 368). Verfährt man mit PHILLIPS (*Ann. Phil.* 26, 109) umgekehrt, so hält das Salz oft Salpetersäure. MILLON. — Amorph, ockerbraun, läßt sich mit kaltem Wasser waschen und verträgt im trocknen Zustande mehrstündiges Erhitzen auf 130°. Giebt mit überschüssigem Kali gelbes Oxyd. MILLON. — b. $3HgO,CO^2$. — Wie a, aber unter Anwendung von halbgesättigt-kohlens. Kali. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 60). Ziemlich dunkelbraun. MILLON. Aus dem Chlorid fällen halbgesättigt-kohlens. Alkalien Quecksilberoxychlorid. — Kocht man das Gemisch des Quecksilberoxydsalzes mit dem halbgesättigt-kohlens. Kali, so bleibt im Niederschlage kaum eine Spur Kohlensäure. SETTERBERG. — Das kohlens. Quecksilberoxyd (a oder b oder beide?) ist in wässriger Kohlensäure und in kohlens. Kali etwas, BERZELIUS, in wässrigem Salmiak leichter löslich. WITTSTEIN. BRETT.

a.			SETTERBERG.	MILLON. (Mittel.)
4Hg	800	88,11	87,80	87,77
4O	64	7,05		
CO^2	44	4,84	4,78	
		Wasser	0,40	
$4HgO,CO^2$	908	100,00		

b.			PHILLIPS.	MILLON. (Mittel.)
3Hg	600	86,70	89,0	86,3
3O	48	6,93		
CO^2	44	6,37	4,4	
$3HgO,CO^2$	692	100,00		

MILLON's Salz a war neben Schwefelsäure, dann bei 130° getrocknet — PHILLIPS giebt auch dem Salz b die Zusammensetzung von a.

Mit *Borsäure* scheinen weder Quecksilberoxydul, noch Quecksilberoxyd Verbindungen einzugehen: Heiße wässrige Borsäure löst kein Oxydul, fällt das salpeters. Oxydul nicht und läßt sich, wenn damit zur Trockne verdampft wird, durch Weingeist völlig ausziehen. Borax fällt aus salpeters. Quecksilberoxydul borsäurefreies basisch-salpeters. Salz, GOSSMANN (*Repert.* 61, 131); auch durch Zusammenreiben von Borax mit kryst. salpeters. Quecksilberoxydul, H. ROSE, durch Fällen von salpeters. Quecksilberoxydul mit Borax, der zuvor mit Borsäure neutralisirt ist, ANTHON (*Repert.* 63, 22), werden ähnliche fast oder ganz borsäurefreie Niederschläge erhalten. Bors. Ammoniak wirkt wie freies Ammoniak. GOSSMANN. Quecksilberoxydsalze verhalten sich durchaus wie die Oxydulsalze. — TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 23) glaubt bors. Salze beider Oxyde erhalten zu haben.

Quecksilber und Phosphor.

A. *Phosphorquecksilber.* — Bildet sich 1. beim Erwärmen des *Aethiops per se* mit 1,5 Th. Phosphor, PELLETIER; 2. beim Digeriren von 2 Th. Quecksilberoxyd mit 1,5 Phosphor und mit Wasser, neben phosphors. Quecksilberoxyd, PELLETIER; 3. beim Zersetzen des erhitzten Kalomels durch Phosphordämpfe, H. DAVY; 4. beim Kochen von wässrigem Quecksilberchlorid mit Phosphor, BOULLAY; 5. bei der Zersetzung des wässrigen salpeters. Quecksilberoxyduls durch Phosphorwasserstoffgas, THOMSON; 6. aus Phosphorwasserstoffgas und trocknem, schwach erhitztem Quecksilberchlorid, wobei das Phosphorquecksilber sublimirt. H. ROSE. — Das Phosphorquecksilber (1 u. 2) ist schwarz, läßt sich mit dem Messer schneiden, läßt bei der Destillation zuerst den Phosphor, dann das Quecksilber übergehen, und verliert an der Luft allmählich seinen Phosphor durch Oxydation. — Das nach (3) bereitete ist braun, H. DAVY, braunroth, BERZELIUS, schmilzt nach H. DAVY noch nicht beim Siedpuncte des Quecksilbers und läßt sich unverändert aufbewahren. — (5) erscheint in dunkelbraunen Flocken. — (6) ist ein pomeranzengelbes Sublimat, welches bei rascherem Erhitzen in Phosphor und Quecksilber zerfällt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 335).

B. *Phosphorigsaures Quecksilberoxyd.* — Weißes Pulver, welches sich bei Zusatz von phosphoriger Säure zu salpeters. Quecksilberoxyd abscheidet und beim Erwärmen sehr bald in metallisches Quecksilber verwandelt. H. ROSE (*Handb. d. anal. Chem.* Leipzig 1867, 1, 331).

C. *Orthophosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Man setzt salpeters. Quecksilberoxydul zu überschüssigem $^2/_3$-gesätt.-phosphors. Natron. — Bei umgekehrtem Verfahren erhält man salpeter-phosphors. Quecksilberoxydul (s. unten), auf welches sich daher die älteren Beobachtungen über phosphors. Quecksilberoxydul beziehen. — Weiß. amorph. Entwickelt bei schwachem Glühen im Rohr metallisches Quecksilber und läßt gesättigt-phosphors. Quecksilberoxyd. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 225; *J. B.* 1849, 283).

	Bei 160°.		GERHARDT.
6 Hg	1200	86,33	87,0
P^2O^8	190	13,67	
$Hg^6.O^6.(PO)^2$	1390	100,00	

D. *Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Beim Zusammenreiben von krystallisirtem salpeters. Quecksilberoxydul mit pyrophosphors. Natron und kaltem Wasser bildet sich ein schwärzlicher Niederschlag, während die Flüßigkeit Oxydul,

kein Oxyd hält. Kochendes Wasser schwärzt den Niederschlag noch mehr unter Auflösung von phosphors. Oxyd und Oxydul. H. Rose. — Aus gelöstem salpeters. Quecksilberoxydul fällt pyrophosphors. Natron ein schweres weißes Krystallpulver. — Dasselbe läßt beim Rothglühen metaphosphors. Quecksilberoxyd, Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 133; *J. B.* 1847 u. 1848, 350), löst sich (frisch gefällt, Schwarzenberg) in überschüssigem pyrophosphors. Natron, Stromeyer; die Lösung schwärzt sich beim Kochen. Schwarzenberg. Nach Gmelin löst sich der Niederschlag weder in überschüssigem pyrophosphors. Natron, noch schwärzt er sich. Bei 100° getrocknet ist er unlöslich in pyrophosphors. Natron und schwärzt sich damit. Löst sich in Salpetersäure, zersetzt sich mit Salzsäure. Schwarzenberg.

Bei 100°.			Schwarzenberg.
2 Hg^2O	832	83,87	83,45
P^2O^5	142	16,13	16,55
H^2O	18		
$Hg^4.O^4.P^2O^5,H^2O$	992	100,00	100,00

E. *Hexametaphosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Salpeters. Quecksilberoxydul fällt aus hexametaphosphors. Natron einen reichlichen weißen Niederschlag, im Ueberschuß des Natronsalzes löslich. Beim Kochen wird er harzig und löst sich dann schwierig in dem Natronsalz. H. Rose (*Traité d. chim. anal.*, Paris 1859, 1, 534).

F. *Orthophosphorsaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Man zersetzt das gepulverte salpeters. Quecksilberoxyduloxyd durch eine conc. Lösung von ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron, wobei es dunkler gelb wird, erhitzt dann schwach, jedoch nicht zum Kochen und wäscht sehr lange mit kaltem Wasser. — Schwärzt sich im feuchten Zustande oberflächlich an der Luft. Verliert sein Wasser nicht bei 100°, sondern erst bei einer Hitze, bei welcher völlige Zersetzung eintritt. Brooks (*Pogg.* 66, 63).

			Brooks (Mittel).
7 Hg^2O	2912	44,24	44,72
14 HgO	3024	45,95	44,84
2 P^2O^5	284	4,32	4,55
20 H^2O	360	5,47	
$7Hg^2O,14HgO,2P^2O^5,20H^2O$	6580	100,00	

Salpeters. Quecksilberoxyduloxyd wird durch pyrophosphors. Natron schon in der Kälte schnell zersetzt und dunkler als die anderen Oxyduloxydsalze. Das gebildete Salz zersetzt sich sehr leicht, schon mit kochendem Wasser und scheidet Quecksilber ab. Brooks.

G. *Orthophosphorsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Bei schwachem Glühen von C. — 2. Man gießt salpeters. Quecksilberoxyd in überschüssiges ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron. Beim umgekehrten Verfahren erhält man ein salpeterphosphors. Quecksilberoxyd von ähnlicher Zusammensetzung wie das Oxydulsalz. Gerhardt (*Compt. chim.* 1849, 225; *J. B.* 1849, 288). Diese Angabe ist unrichtig. Selbst bei sehr unvollständiger Fällung der stark sauren salpeters. Quecksilberoxydlösung durch vorsichtig zugesetztes ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron besteht der Niederschlag zwar aus feinen Nadeln, hält aber keine Salpetersäure. So läßt sich bei vorsichtigem Zusatz des phosphors. Salzes fast die letzte Spur Quecksilber aus der Lösung als krystallisches Salz fällen. Hält aber die Quecksilberlösung Oxydulsalz, so bildet sich salpeterphosphors. Oxydul, das sich in den ersten Antheilen des Niederschlages ansammelt. S. M. J. — Weißer, aus saurer Lösung krystallischer Niederschlag, sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb färbend. Trommsdorff. Gerhardt. Das lufttrockne Salz verliert kein Wasser bei 100°, bei

höherer Temperatur ein wenig eingeschlossenes. S. M. Jörgensen. Backt beim Erhitzen zusammen, fließt zur dunkelgelben dicken Flüssigkeit, beim Erkalten undurchsichtig, (weiß, krystallisch, S. M. Jörgensen) erstarrend; entwickelt bei stärkerem Erhitzen Quecksilber, Sauerstoff und phosphorige Säure [?], und läßt einen nicht sauren, in Wasser unlöslichen, noch quecksilberoxydhaltigen Rückstand, welcher bei längerem Glühen völlig verdampft. Trommsdorff. Wässriges Ammoniak nimmt aus dem Salze außer Phosphorsäure auch etwas Quecksilberoxyd auf, Wittstein (*Repert.* 57, 60), Kali entzieht alle Säure, kohlens. Kali nur einen Theil der Säure, aber auch etwas Oxyd. Wässrige phosphorige oder schweflige Säure scheiden langsam und unvollständig Quecksilber ab. Kalte verdünnte Salzsäure löst langsam, heiße rasch, kalte conc. unter Wärmeentwicklung rasch und reichlich. Aus der salzs. Lösung scheidet Zinnchlorür Quecksilber nebst phosphors. Zinnoxyd. Aus der zur Trockne verdampften salzs. Lösung zieht heißer Weingeist Quecksilberchlorid, beim Verdunsten des Weingeistes krystallisirend. Das frisch gefällte flockige Salz löst sich in der aequivalenten Menge Kochsalz, das krystallisch gewordene löst sich nicht oder nur schwierig. Liebig (*Ann. Pharm.* 85, 307; *J. B.* 1853, 691). 1 Th. des Salzes löst sich völlig in der wässrigen Lösung von 6 Th. Salmiak, in der Hitze unter einiger Ammoniakentwicklung. Die Flüßigkeit röthet Lackmus. Trommsdorff (*N. Tr.* 17, 1, 263). Auch in kohlens., schwefels. oder salpeters. Ammoniumoxyd löst sich das Salz sogleich klar. Wittstein. — Löslich in wässriger Phosphorsäure, nicht in Wasser oder Weingeist.

			Gerhardt.	Brandes. (Mittel.)	Trommsdorff.	S. M. Jörgensen (Mittel)
3 HgO	648	82,03	80,7	79,87	75,20	81,73
P^2O^5	142	17,97		18,25	17,92	18,04
Wasser				1,40		
$Hg^3.O^6.(PO)^2$	790	100,00		99,52	93,12	99,77

Gerhardt's Salz war durch Eintropfen des salpeters. Quecksilberoxyds in phosphors. Natron dargestellt und bei 100° getrocknet; Brandes' (*Arch. Pharm.* [2] 73, 174; *J. B.* 1853, 381) und Trommsdorff's durch Fällung der möglichst neutralen Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd mit phosphors. Natron; Brandes trocknete bei 30°, Trommsdorff bei 100°; mein Salz wurde durch Eintropfen von phosphors. Natron in stark saures salpeters. Quecksilberoxyd erhalten. S. M. J. Vergl. oben. — Trommsdorff bestimmte die Phosphorsäure als phosphors. Bleioxyd, berechnete aber letzteres als $2PbO,P^2O^5$ statt als $3PbO,P^2O^5$, daher wurde seine Phosphorsäurebestimmung zu hoch und seine Formel, $2HgO,P^2O^5$, falsch.

H. *Pyrophosphorsaures Quecksilberoxyd.* — Salpeters. Quecksilberoxyd giebt mit pyrophosphors. Natron einen weißen, später gelblichrothen Niederschlag. Schwarzenberg. Mit Quecksilberchlorid erzeugt pyrophosphors. Natron beim Kochen Quecksilberoxychlorid $4HgO,HgCl^2$. Reynoso (*Compt. rend.* 34, 795; *J. B.* 1852, 320). — Nicht in pyrophosphors. Natron, aber in Säuren löslich; Kali zersetzt; phosphors. Natron bildet beim Kochen pyrophosphors. Natron. Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 133; *J. B.* 1847, 350). Löst sich in wässrigem Kochsalz wie G. Liebig.

Bei 100°.			Schwarzenberg.
2 HgO	432	75,26	77,07
P^2O^5	142	24,74	22,93
$Hg^2.O^4.P^2O^3$	574	100,00	100,00

J. *Metaphosphorsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Trimetaphosphorsaures.* — Das trimetaphosphors. Natron fällt das salpeters. Quecksilberoxyd nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. Fleitmann u. Henneberg. — b. *Hexametaphosphorsaures.* — Das hexametaphosphors. Natron giebt mit salpeters. Quecksilberoxyd einen weißen Niederschlag, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem dicken Oel ansammelt. Quecksilberchlorid wird nicht gefällt. H. Rose.

Quecksilber und Schwefel.

Trocknes Quecksilber wirkt auf Schwefelwasserstoffgas bei 100° nicht ein. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 492; *J. B.* 1856, 300). — Unter allen Umständen, bei welchen man die Bildung von Quecksilbersulfür erwarten könnte, bildet sich ein Gemenge von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber; so aus Quecksilberchlorür und Schwefelwasserstoffwasser, selbst wenn der Niederschlag beim Auswaschen und Trocknen neben Chlorcalcium gegen Wärme und Licht geschützt war; auch der ganz frisch gefällte, noch feuchte Niederschlag ist ein solches Gemenge, so auch der aus farblosem Schwefelammonium und Quecksilberchlorür, salpeters. oder essigs. Quecksilberoxydul erhaltene. Beim Kochen der Gemenge mit starker Salpetersäure oder beim Behandeln mit kalter rauchender Säure entsteht die weiße, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit salpeters. Quecksilberoxyd, während das Filtrat nur eine Spur Schwefelsäure, aber reichlich salpeters. Quecksilberoxyd enthält. Barfoed (*Tidsskr. f. Phys. og Chem.* 3, 1; *J. pr. Chem.* 93, 230; *J. B.* 1864, 282). Schon Guibourt sah in obigen Niederschlägen nur Gemenge, während Berzelius und Brande (*Quart. J. of Sc.* 18, 292) sie für Quecksilbersulfür hielten.

A. *Schwefelquecksilber.* — a. *Krystallisches* oder *rothes.* — *Zinnober.* — Findet sich natürlich. — 1. *Auf trocknem Wege.* — Quecksilber, Quecksilberoxyd oder basisch-schwefels. Quecksilberoxyd, mit Schwefel sublimirt, liefern Zinnober. — Man mengt innig 1 Th. Schwefel mit 6 Quecksilber, erhitzt das entstandene schwarze Pulver in eisernen Gefäßen bei mäßigem Feuer bis zum Schmelzen und sublimirt in irdenen, nur lose verstopften Gefäßen aus einem tiefen Sandbade. Das braunrothe Sublimat wird beim Pulvern scharlachroth. — Ueberschüssiger Schwefel entweicht als viel flüchtiger; fremde Metalle bleiben im geschwefelten Zustande auf dem Boden des Sublimirgefäßes. — Ueber die alte Bereitungsweise zu Amsterdam s. Gmelin (*Handb.* 4. Aufl. 3, 484); über die zu Idria befolgte s. Mitscherlich (*Lehrb.* Berlin 1835, 2, 2, 402) und Miszke (*Dingl.* 179, 376); über das chinesische Verfahren s. *N. Edinb. J. of Sc.* 2, 352. Nach Wehrle (*Zeitschr. Phys. u. verw. Wiss.* 2, 27) erhält man Zinnober von der carmoisinrothen Nuance des chinesischen durch Sublimation des gewöhnlichen mit 1 Proc. Schwefelantimon, wiederholtes Kochen des gepulverten braunrothen Sublimats mit Schwefelleberlösung, völliges Auswaschen, Digestion mit Salzsäure, Auswaschen und Trocknen.

2. *Auf nassem Wege.* Das schwarze amorphe Schwefelquecksilber, welches beim Einwirken von Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffalkalimetallen oder Mehrfach-Schwefelalkalimetallen auf Quecksilber und seine Oxyde und Salze entsteht, geht in Berührung mit Fünffach-Schwefelalkalimetallen langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, in rothes Schwefelquecksilber über. — So wirkt Boyle's Schwefelgeist (I, 2, 541) auf metallisches Quecksilber, Fr. Hoffmann (*Observ. phys. chem.* Lib. 2, Obs. 31), auf durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft dargestelltes Quecksilberoxyd, basisches und neutrales schwefels. Quecksilberoxyd, welche letzteren beiden sich dabei erhitzen und mehr Schwefelgeist zur Umwandlung bedürfen. Der schwarze Niederschlag, welchen der Schwefelgeist mit salpeters. Quecksilberoxydul giebt, wird unter frischem Schwefelgeist in einigen Stunden roth, der aus Quecksilberchlorid erzeugte bedarf ein Jahr zur Umwandlung. Kalischwefelleber wirkt viel langsamer, Baumé (*Chim. expériment.* 2, 466). Der schwarze Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid, sowie die schwefels. und salpeters. Salze des Quecksilbers mit Ammoniak- oder Kalischwefelleber geben,

röthet sich beim Erwärmen der Flüssigkeit; besonders schöner Zinnober wird mit Ammoniakschwefelleber erhalten. PROUST (*Gilb.* 25, 174). — Unter Kali-, Natron-, oder Ammoniakschwefelleber liefern beim Erwärmen, Schütteln oder Reiben auch die folgenden Verbindungen Zinnober: 7 Th. Quecksilber mit 2 Th. Schwefel exstingirt, Quecksilberoxyd, Kalomel, basisch-schwefels. Quecksilberoxyd und *Mercurius solubilis.* BRUNNER (*Pogg.* 15, 600). Frischgefällter weißer Präcipitat geht unter Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffammonium, welche zuvor mit Schwefel gesättigt wurden, bei 40 bis 50° in schönen dunkelkermesinrothen Zinnober über, um so schneller, je concentrirter die Flüßigkeit. Durch Digestion mit conc. Kali wird die Farbe noch lebhafter. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 5, 239; 7, 49). — Die schwarzen Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium mit Quecksilberoxydsalzen hervorbringt, verwandeln sich unter Schwefelwasserstoffalkalimetallen um so leichter in Zinnober, je höher die Temperatur, und je mehr überschüssiger Schwefel vorhanden ist. GMELIN. — Die Umwandlung des schwarzen Schwefelquecksilbers in rothes ist vom Krystallisiren abzuleiten, welches durch seine Löslichkeit in der Schwefelleberlösung möglich wird. FICKENTSCHER (*Repert.* 33, 429). FLECK (*J. pr. Chem.* 99, 247; *J. B.* 1867, 305). Die Umwandlung wird durch Gegenwart von schwefels. oder unterschwefligs., FIRMENICH (*Polyt. Centralbl.* 1861, 1205; *J. B.* 1861, 959), von unterschwefligs. Alkali, FLECK, erschwert. — Schwarzes Schwefelquecksilber bleibt bei längerem Digeriren mit gelöstem unterschwefligs. Natron unverändert. Quecksilberdoppelsalze, wie Kaliumquecksilbersulfocyanid, Natriumquecksilberchlorid scheiden mit 1 At. unterschwefligs. Natron erwärmt, mit dem Eintritt saurer Reaction schwarzes Schwefelquecksilber; bei überschüssigem unterschwefligs. Natron unter 60° und bei neutraler Flüssigkeit Zinnober ab, über 60° wieder schwarzes Schwefelquecksilber, sobald die Flüssigkeit sauer wird. Nach FLECK bei saurer Flüssigkeit: $HgCl^2 + Na^2.O^2.S^2O = HgS + 2NaCl + SO^3$, bei neutraler: $HgCl^2 + 2Na^2.O^2.S^2O = HgS + 2NaCl + Na^2.O^2.S^3O^4$, in etwas höherer Temperatur zerfällt das trithions. Natron in unterschwefligs. Salz und freie Säure, welche letztere die Krystallisation des Schwefelquecksilbers hindert. Die Zinnoberbildung wird durch Gegenwart von Strontian-, Kalk- oder Magnesiasalzen verhindert, durch Baryt- oder Zinksalze erleichtert. Aus 1 At. Quecksilberchlorid, 4 unterschwefligs. Natron und 4 Zinkvitriol in sehr verdünnter Lösung ($^1/_{20}$ At. in 1 l.) erhält man bei 60-stündigem Erwärmen auf 45 bis 55° $^3/_4$ des Quecksilbers als dunkelrothen Zinnober. FLECK. — Rothes Quecksilberjodid löst sich äußerst leicht in unterschwefligs. Natron, die farblose Lösung setzt bei vorsichtigem Erwärmen jodfreien Zinnober ab. FIELD (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180).

Ueber Darstellungsweisen auf nassem Wege s. KIRCHHOFF (*Scher. J.* 2, 290); BUCHOLZ (*Das.* 9, 170; *Crell Ann.* 1802, 1, 27); DÖBEREINER (*Schw.* 61, 380); STORCH (*Repert.* 35, 107); MARTIUS (*Kastn. Arch.* 10, 497) und FIRMENICH (a. o. a. O.), GAUTIER-BOUCHARD (*Rép. chim. appliquée* 4, 273; *J. B.* 1862, 701); ALSBERG (*Chem. News* 23, 73; *Chem. Centr.* 1871, 338). — BRUNNER (*Pogg.* 15, 593) extingirt sorgfältig 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefelblumen, wozu bei kleinen Mengen 3, bei mehreren Pfunden 12 Stunden nöthig sind, erwärmt mit der Lösung von 25 Th. Kalihydrat in 133 bis 150 Th. Wasser gleichförmig bis auf 45° und nie über 50°. Anfangs wird beständig umgerührt, später von Zeit zu Zeit. Das verdunstende Wasser wird ersetzt, so daß das Gemenge nie die Dicke einer Gallerte erhält. Wenn nach ungefähr 8 Stunden die Röthung beginnt, darf man die Wärme nicht über 45° steigen lassen; sobald das Roth den höchsten Grad erreicht hat, nimmt man vom Feuer, oder, was besser ist, man hält noch einige Stunden in gelinderer Wärme. Hierauf wäscht man, trennt das metallisch gebliebene Quecksilber durch Schlämmen und erhält 109 bis 110 Th. Zinnober, dem schönsten natürlichen wenig nachstehend, den sublimirten weit übertreffend. — Das hier vorgeschriebene Verhältniß der Ingredientien giebt am meisten Zinnober. BRUNNER.

Eigenschaften. Der natürliche und mancher künstliche sublimirte Zinnober krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Die kleinen Krystalle stellen Combinationen verschiedener Rhomboeder mit dem basischen

Pinakoide und dem Protoprisma dar. — R : R = 71° 48′; R : oR = 110° 43′; R : ∞R = 159° 17′; —$^{1}/_{2}$R = 92° 37′. Zahlreiche andere Flächen hat SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 6, 631; *J. B.* 1851, 757) bestimmt. Spaltbar ziemlich vollkommen nach ∞R. Nach DESCLOIZEAUX (*Ann. min.* [5] 11, 261; *J. B.* 1857, 659) circularpolarisirend und zwar stärker als Quarz. — Meßbare Krystalle scheiden sich gelegentlich ab bei langsamer Krystallisation auf nassem Wege oder aus conc. Lösung des Schwefelquecksilbers in Schwefelkalium. Der sublimirte erscheint in faserigen Massen. — Der natürliche hat die Härte 2 bis 2,5, das spec. Gew. 8,0 bis 8,1 (ausnahmsweise 8,998), ist cochenillroth bis braun und bleigrau, diamant- bis metallglänzend, halbdurchsichtig bis undurchsichtig. — Spec. Gew. des sublimirten 8,0602 KARSTEN, 8,124. P. BOULLAY. Dampfdichte 5,51. MITSCHERLICH (*Pogg.* 29, 193). In Masse cochenillroth, von Demantglanz; als Pulver scharlachroth; bei jedesmaligem Erhitzen wird er bräunlich, dann bei 250° braun, bei noch stärkerer Hitze schwarz, aber beim Erkalten wieder scharlachroth. FICKENTSCHER. Jeder Zinnober verändert sich am Licht, wird dunkel und zuletzt schwarz, besonders durch Gehalt an freiem Quecksilber. Auch Ueberleiten von Dampf verändert oft die Farbe schnell. ALSBERG.

Zersetzungen. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Metall. — Zersetzt sich beim Glühen mit Kienruß oder Kohle theilweise unter Ausscheidung von Quecksilber und Entwicklung [von schwefelhaltigem Wasserstoff, F. C. VOGEL (*Klaproth u. Wolf's Wörterb.*, Berlin 1807, 5, 761)] von Schwefelkohlenstoff. BERTHIER. — Wasserdampf bildet bei Glühhitze viel Schwefelwasserstoff, ein schwarzes Sublimat, viel metallisches Quecksilber, aber kein Oxyd. REGNAULT. Kochendes Vitriolöl entwickelt schweflige Säure und bildet schwefels. Quecksilberoxyd. BRANDE. — Conc. Jodwasserstoffsäure löst schon in der Kälte, verdünntere erst beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung. KEKULÉ (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 101; *J. B.* 1862, 610). Auch conc. Bromwasserstoffsäure entwickelt schon in der Kälte Schwefelwasserstoff, bei schwachem Erhitzen entsteht schnell eine farblose Lösung. Kochende conc. Salzsäure entwickelt aus, zuvor mit conc. Salpetersäure gekochtem, dann ausgewaschenem Zinnober deutlich nachweisbare Mengen Schwefelwasserstoff. Aus der abgegossenen Flüssigkeit fällt Wasser gelbes Quecksilbersulfochlorid. S. M. J. Salpetersäure wirkt selbst in der Hitze kaum ein. Zinnober, mit schwacher Salpetersäure erhitzt und ausgewaschen, verändert sich nicht sichtbar bei 48-stündigem Erhitzen mit Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. auf 70 bis 75°. BARFOED. Salpetersalzsäure löst schon in der Kälte unter heftiger Einwirkung das Quecksilber als Oxyd, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. Im Chlorgase verbrennt der Zinnober mit lebhaftem Feuer zu Chlorschwefel und Chlorquecksilber. Beim Kochen mit Chlor entwickelnden Gemischen (Manganhyperoxyd, Antimonsäure oder Arsensäure mit Salzsäure) entstehen Quecksilberchlorid und Schwefel. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 158). — Ueberschüssige Lösung von Jod in Jodkalium zersetzt bei tagelanger Digestion: $HgS + 2KJ^2 = 2KJ,HgJ^2 + S$. WAGNER (*J. pr. Chem.* 98, 23; *J. B.* 1866, 835). — Zinnober, mit trocknem Zinnchlorür erhitzt, entwickelt Salzsäure mit einer Spur schwefliger Säure und läßt Musivgold. A. VOGEL. [Eher wohl so: $2HgS + SnCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnS^2$. GMELIN.] Beim Kochen mit wässrigem Zinnchlorür verwandelt sich der Zinnober unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure in ein braunes Gemenge von unzersetztem Zinnober, Quecksilber, Zinnsulfür und Zinnoxyd. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 82). Etwa: $2HgS + 3SnCl^2 + 4H^2O = 2Hg + 2SnO^2$

+ SnS + H^2S + 6HCl. — Lösungen von Eisen- oder Kupferchlorid, die überschüssige Salzsäure halten, werden durch stundenlanges Kochen mit Zinnober unter Abscheidung von Schwefel reducirt, Chrom- oder Uranchlorid nicht. FIELD. — Mit überschüssigem Ammoniak versetzte salpeters. Silberoxydlösung färbt Zinnober sogleich schwarz unter Bildung von Schwefelquecksilber und Verbindungen von basisch-salpeters. Quecksilberoxyd mit Amidquecksilber. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 75, 239; *J. B.* 1850, 332). Eisen, Zinn, Antimon und andere Metalle entziehen beim Erhitzen Schwefel und lassen Quecksilber überdestilliren. Kupfer oder Messing werden durch Zinnober bei gewöhnlicher Temperatur nur dann geschwärzt, wenn derselbe durch kohlens. Kali ausziehbare Unreinigkeiten enthält. KARMARSCH (*Dingl.* 136, 153; *Chem. Centr.* 1855, 300). — Fixe ätzende und kohlens. Alkalien entwickeln beim Glühen das Quecksilber, während ein Gemenge von Schwefelmetall und schwefels. Alkali bleibt. 4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + $Ca.O^2.SO^2$. Kohlens. Natron, so wie Kalk, wenn diesem etwas Kohle beigemengt ist, bewirkt völlige Zersetzung des Zinnobers. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 161). — Mit Bleioxyd geglüht, entwickelt Zinnober schweflige Säure und Quecksilber und läßt metallisches Blei und eine geschmolzene Schlacke, welche bei nicht sehr überwiegendem (unter 10 At.) Bleioxyd unzersetzten Zinnober enthält. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 247 mit vielen Zahlenbelegen).

			PROUST.	GUIBOURT.	ERDMANN u. MARCHAND.	SEFSTRÖM.	SEGUIN.	SCHNABEL. (Westphalen)
Hg	200	86,21	85	86,21	86,211	86,29	86,6	86,76
S	32	13,79	15	13,79	13,789	13,71	13,4	13,67
HgS	232	100,00	100	100,00	100,000	100,00	100,0	100,46

PROUST (*Gilb.* 25, 171) und SEGUIN (*Ann. Chim.* 90, 252) widerlegten die Meinung FOURCROY's, der Zinnober enthalte auch Sauerstoff. — SCHNABEL (*Rammelsberg's Handwörterb.* 4. Suppl., Berlin 1849, 269). Andere Analysen des natürlichen: KLAPROTH (*Beitr.* 4, 14); JOHN (Dessen: *Chem. Unters.* 1, 252); BEALEY (*Ch. Soc. Qu. J.* 4, 180); auch bei DANA (*Syst.* 5. Ed. 55).

b. *Amorphes* oder *schwarzes Schwefelquecksilber*. — Kommt natürlich vor. — 1. Bildet sich bei mäßigem Erhitzen von Zinnober bei Luftabschluß, während bei stärkerer Hitze wieder Zinnober entstehen würde. SEGUIN (*Ann. Chim.* 90, 268). Man erhitzt bis zum anfangenden Verdampfen, FICKENTSCHER (*Repert.* 33, 428), und kühlt rasch ab. — 2. Das Quecksilber entzieht dem Mehrfach-Schwefelammonium oder -Schwefelkalium einen Theil des Schwefels durch Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber. Fügt man hierauf Schwefel hinzu, so löst sich derselbe im Schwefelalkalimetall und verwandelt eine neue Menge, zuletzt alles Quecksilber in schwarzes Schwefelquecksilber. Hierauf und auf der später erfolgenden Umwandlung beruht die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege (III, 756). — 3. Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffalkalimetalle fällen aus Quecksilberoxydsalzen schwarzes Schwefelquecksilber. — 4. Quecksilberoxydulsalze bilden mit Schwefelwasserstoff oder farblosem Schwefelammonium ein Gemenge von b und fein zertheiltem Quecksilber. BARFOED. Auch mit gewaschenen Schwefelblumen digerirt, bildet salpeters. Quecksilberoxydul schwarzes Schwefelquecksilber. FREUNDT (*Arch. Pharm.* [2] 89, 286; 1844). — 5. Gleiche At. Schwefel und Quecksilber in der Kälte anhaltend zusammen gerieben, liefern unter

Wärmeentwicklung diese Verbindung. Bei anderen Verhältnissen bleiben überschüssiger Schwefel oder fein vertheiltes Quecksilber beigemengt; ersteren kann man durch Schwefelkohlenstoff, Mitscherlich (*Pogg.* 16, 353), letzteres durch verdünnte Salpetersäure ausziehen. Bei 1 Th. Schwefel auf 5 Quecksilber ist nach $8^1/_2$-stündigem, bei 1 Th. Schwefel auf 3 Quecksilber nach 5-stündigem Rühren alles freie Quecksilber verschwunden. Munck af Rosenschöld (*Pogg.* 34, 453). Um das Reiben zu ersparen, kann man die Ingredientien mit etwas Wasser in mit Korkstöpsel verschlossenen Flaschen in Kästen einpacken und letztere an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigen. Th. Martius (*Kastn. Arch.* 10, 497). — Auch schwaches Erwärmen der Reibschale, Lichtenberg, oder Zusatz von 1 Th. Zucker auf 1 Quecksilber und wenig Wasser, Ersatz des verdunsteten Wassers und Auswaschen nach völliger Exstinction, Monheim (*Repert.* 45, 273), oder Zusatz von Schwefelammonium, Geiger, oder Schwefelkalium, nachher auszuwaschen, Destouches, beschleunigen die Exstinction. — Bei nicht hinlänglichem Reiben bleibt, auch lange nachdem das Auge keine Quecksilberkügelchen entdeckt, noch freies Quecksilber beigemengt, Gold beim Reiben amalgamirend. — *Aethiops mineralis*, *mineralischer Mohr* oder *Quecksilbermohr*, durch kaltes Zusammenreiben gewöhnlich gleicher Theile Schwefel und Quecksilber bis zu völliger Exstinction, ist ein Gemenge von b und Schwefel.

Das schwarze Schwefelquecksilber geht sowohl bei der Sublimation, als beim Einwirken wässriger Fünffach-Schwefelalkalimetalle in rothes über. Es erleidet übrigens, soweit bekannt, dieselben Zersetzungen wie das rothe, nur noch leichter. — Anscheinend wird es auch von stärkster Salpetersäure (rother Säure von 1,52 spec. Gew.) bei mehrstündiger Einwirkung in der Kälte oder wiederholtem halbstündigem Erhitzen nicht angegriffen; die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit ist quecksilberfrei. Aber bei 24-stündigem Erhitzen mit der Säure auf 70 bis 75° wird es grau, bei 24-stündigem Stehen mit erneuerter Säure (die abgegossene hält kein Quecksilber, aber Schwefelsäure in merklicher Menge) wird der Rückstand weiß und besteht aus $2HgS,Hg.O^2.(NO^2)^2$, während die Flüssigkeit eine schwache Spur Quecksilber enthält. Barfoed. — Das natürliche schwarze Schwefelquecksilber ist amorph, von schwarzem Strich. Spec. Gew. 7,70. Hält 98,92 Proc. Schwefelquecksilber, 0,83 Schwefeleisen, 0,25 Quarz. Whitney u. Moore (*Sill. Am. J.* [3] 3, 36; *Chem. Centr.* 1872, 357).

Ueber das Verhalten der *Penta-*, *Tetra-* und *Trithionsäure* gegen Quecksilbersalze s. I, 1, 176, 178, 180.

B. *Schwefligsaures Quecksilberoxydul.* — Bringt man Quecksilberoxyd in überschüssige wässrige schweflige Säure, so entsteht hauptsächlich weißes schwefels. Quecksilberoxydul. A. Vogel. — Leitet man dagegen zu frisch gefälltem, in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd schweflige Säure, nur bis das gelbe Oxyd weiß geworden; so entsteht schwefligs. Quecksilberoxydul. Dieses wird schon beim Auswaschen gelblich, beim Trocknen gelbbraun und oxydirt sich schnell unter Freiwerden von Quecksilber zu schwefels. Salz. In der Glasröhre erhitzt, wird es weiß, schmilzt zur braunrothen Flüssigkeit, entwickelt schweflige Säure und giebt ein Sublimat von Quecksilber und schwefels. Quecksilberoxydul. Kochendes Wasser bildet schnell Schwefelsäure und macht Quecksilber frei. Salpetersäure löst beim Erwärmen leicht unter Entwicklung von salpetriger Säure; Salzsäure scheidet Quecksilberchlorür ab und entwickelt schweflige Säure; Kali scheidet Quecksilberoxydul ab; das Filtrat hält schweflige Säure aber keine Schwefelsäure. Das möglichst ausgewaschene, dann gepreßte Salz hält auf 1 At. SO^2 0,746 bis 0,660 At. Hg^2O (Rechn. für $3Hg^2O,4SO^2$ = 1 : 0,75; für $2Hg^2O,3SO^2$ = 1 : 0,667) Rammelsberg (*Pogg.* 67, 405). — Nach Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 80; *J. B.* 1852, 415) hält die unmittelbar nach dem Weißwerden des Oxyds filtrirte Flüssigkeit weder Oxydul noch Schwefelsäure, giebt aber nach einigen Augenblicken einen Niederschlag von schwefligs. Quecksilberoxyd und schwefels. Quecksilberoxydul.

C. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd.* — Conc. Lösungen der schwefligs. Alkalien reduciren die Sauerstoffsalze des Quecksilberoxyds mehr oder weniger vollständig zu basischen Quecksilberoxydulsalzen, dann zu Metall, seltener zu Schwefelquecksilber. Beim Kochen tritt auch mit verdünnten schwefligs. Alkalien immer Reduction

zu Metall ein. Quecksilberchlorid wird durch verdünnte oder conc. schwefligs. Alkalien in der Kälte nicht reducirt, weil sich stabile Doppelsalze bilden; beim Kochen tritt Reduction zu Chlorür ein. PÉAN DE SAINT-GILLES. — a. $2HgO,SO^2$. — 1. Man digerirt salpeters. Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd und versetzt das Filtrat mit einer verdünnten Lösung von schwefligs. Alkali, oder 2. man versetzt krystallisirtes zweibasisch-salpeters. Quecksilberoxyd mit verdünntem schwefligs. Alkali. Essigs. Quecksilberoxyd giebt keinen Niederschlag, oxals. und phosphors. lösen sich vollständig unter Bildung von Doppelsalzen, welche sich beim Kochen völlig zersetzen. — Weißer, schwerer, käsiger Niederschlag, leicht zu waschen; hält gewöhnlich weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, aber eine gewisse Menge von b beigemengt. Ohne Rückstand flüchtig. Verwandelt sich in trocknem Zustande selbst bei schwacher Temperaturerhöhung, zuweilen schon beim Reiben mit einem Metallblech unter Wärmeentwicklung und zischendem Geräusch in das isomere schwefels. Oxydul. Beim Kochen mit Wasser erfolgt dieselbe Umwandlung. — Löslich in Salzsäure, größtentheils in schwefligs. Alkalien, welche jedoch bald unter Abscheidung eines braunen Niederschlags reduciren, und in Cyankalium. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 80; *J. B.* 1852, 415).

			PÉAN DE SAINT-GILLES. (1)	(2)	(3)
2 HgO	432	87,10	84,16	85,56 bis 86,22	83,69
SO^2	64	12,90	15,60	13,60	16,47
$2HgO,SO^2$	496	100,00	99,76	99,82	100,16

Das Salz hält immer von der Verbindung b beigemengt. Die Analysen (3) beziehen sich auf ein Salz, dargestellt mit der gewöhnlichen Auflösung von salpeters. Quecksilberoxyd, die zugleich neutrales und zweibasisches Salz enthält. PÉAN DE SAINT-GILLES.

b. HgO,SO^2. — Darstellung wie bei a, nur daß man eine möglichst neutrale (nicht $2HgO,N^2O^5$ haltende) Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd anwendet. Eigenschaften wie bei a, nur weit unbeständiger, um so mehr, je mehr die Zusammensetzung sich der des neutralen Salzes nähert. Immer bildet sich gleichzeitig Salz a, sowie schwefels. Quecksilberoxydul. Selbst beim Decantiren mit kaltem Wasser verwandelt es sich zuweilen plötzlich in ein graues Gemenge von Quecksilber und schwefels. Oxydul. Niederschläge aus der gewöhnlichen, mit etwas Salpetersäure versetzten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd hielten 80,6 bis 79,83 Proc. HgO, 19,45 Proc. SO^2 (Rechn. 77,14 u. 22,86). PÉAN DE SAINT-GILLES.

c. $HgO,2SO^2,H^2O$? — Man übergießt festes Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligs. Natron. Unter lebhafter Einwirkung [unter Freiwerden von schwefliger Säure, S. M. J.] scheidet sich c als schweres Krystallpulver ab, aus mikroskopischen traubenartig verwachsenen Würfeln bestehend. — Schwärzt sich schon unter 100° unter Abscheidung von Quecksilber. Löst sich ziemlich leicht in Wasser; beim Erwärmen scheidet sich Metall aus. Die Lösung wird in der Kälte nur durch Kali unter Absatz eines hellgelben basischen Salzes gefällt. Ammoniak fällt erst beim Erwärmen einen weißen feinpulvrigen Niederschlag. Kohlens. Alkalien sind ohne fällende Wirkung. Hält, neben Schwefelsäure getrocknet, 55 Proc. Quecksilber (Rechn. 55,25). W. WICKE (*Ann. Pharm.* 95, 176; *J. B.* 1855, 415). — Wegen zu großer Löslichkeit und der Unmöglichkeit eines Umkrystallisirens läßt sich kaum ein Product von constanter Zusammensetzung erhalten. Immer hält dasselbe Chlor und Natron in bedeutender Menge. Ein Präparat, das 53,9 Proc. Quecksilber hielt, ergab gewaschen, stark gepreßt und neben Schwefelsäure getrocknet, zugleich 12,5 Proc. Chlor und ließ beim Glühen 26 Proc. schwefels. Natron. Andere ließen bis 30 Proc. schwefels. Natron. S. M. J.

D. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul.* — Die Lösung des frisch gefällten Oxyduls in der wässrigen Säure liefert beim Abdampfen farblose undeutliche Krystalle, welche beim Erhitzen in Quecksilber, schwefels.

Quecksilberoxyd und freie Schwefelsäure zerfallen. Kali scheidet Oxydul ab; kaltes Wasser löst schwierig, heißes schwärzt, Salpetersäure löst leicht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 472).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
Hg^2O	416	74,29	74,78
S^2O^5	144	25,71	
$Hg^2.O^2.S^2.O^4$	560	100,00	

E. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxyd?* — Digerirt man Quecksilberoxyd mit wässriger Unterschwefelsäure und dampft das Filtrat ab, so krystallisirt schwefels. Quecksilberoxydul, während Schwefelsäure gelöst bleibt [$2HgO + S^2O^5 = Hg^2.O^2.SO^2 + SO^3$]. Bei überschüssigem Quecksilberoxyd bleibt auf dem Filter ein gelbweißes Pulver, vielleicht basisch-unterschwefels. Quecksilberoxyd. Es zischt beim Erhitzen und verwandelt sich zum Theil in Quecksilber und schwefels. Quecksilberoxydul. Kali scheidet aus ihm 80,84 Proc. Quecksilberoxyd ab. Salzsäure löst leicht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 472).

F. *Schwefelsaures Quecksilberoxydul.* — Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber kaum an, beim Kochen mit conc. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure bei überschüssigem Quecksilber schwefels. Oxydul, bei überschüssigem Vitriolöl schwefels. Oxyd. 1. Man erhitzt 1 Th. Quecksilber mit 1/2 bis 1 Th. Vitriolöl, bis etwas über die Hälfte desselben in festes Salz übergegangen ist und befreit dieses vom übrigen Quecksilber und Vitriolöl durch Abgießen und Waschen mit wenig kaltem Wasser. Erhitzt man bis zur Trockne, so ist die Masse ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz, und hält bei 2 Quecksilber auf 1 Vitriolöl noch viel Quecksilber beigemengt; das Oxydulsalz wird durch das erhitzte Vitriolöl allmählich zu Oxydulsalz. — 2. Man reibt 18 Th. neutrales schwefels. Quecksilberoxyd mit 6 Wasser und 11 Quecksilber zusammen, welches unter Wärmeentwicklung aufgenommen wird. PLANCHE (*Ann. Chim.* 66, 168). — 3. Man fällt wässriges salpeters. Quecksilberoxydul durch Schwefelsäure oder schwefels. Natron und wäscht mit wenig kaltem Wasser. H. ROSE reibt das krystallisirte salpeters. Quecksilberoxydul mit schwefels. Natron zusammen und zieht das salpeters. Natron mit kaltem Wasser aus. — Vergl. auch B und C.

Weißes schweres Krystallmehl, oder kleine (monoklinische, STÄDELER) Prismen, gewöhnlich kreuz- oder büschelförmig verwachsen. STÄDELER. — Schmilzt bei schwachem Glühen, GAY-LUSSAC (*N. Gehl.* 4, 469), beim Erhitzen zur tief-rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen krystallischen Masse erstarrt, STÄDELER (*Ann. Pharm.* 87, 129; *J. B.* 1853, 387); entwickelt beim Schmelzen sogleich ein Gemenge von 103 Maaß schwefliger Säure auf 97 M. Sauerstoff, während Quecksilber mit wenig schwefels. Quecksilber (-Oxyd, STÄDELER) und sehr wenig unzersetzter Schwefelsäure übergeht. GAY-LUSSAC. — Wird am Licht bald grau, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Oxydsalz, STÄDELER; längeres Kochen mit viel Wasser zersetzt in sich lösendes saures schwefels. Quecksilberoxydul und in ein schmutziggelbes Gemenge von Quecksilber und basisch-schwefels. Quecksilberoxyd. H. ROSE. — PROUST und DONOVAN hielten dieses gelbe Pulver für basisch-schwefels. Quecksilberoxydul. Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 273) erhält man bei der Behandlung mit kaltem oder kochendem Wasser kein basisches Salz. Das Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure fast vollständig gefällt. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 319). Es löst sich reichlich in heißem Vitriolöl, aus dem es beim Erkalten zum Theil krystallisch niederfällt; ein anderer Theil wird durch Wasser gefällt.

			Kane (3).	Städeler.
2 Hg	400	80,65	80,80	83,72
O	16	3,22	3,18	
SO^3	80	16,13	16,02	16,35
$Hg^2.O^2.SO^2$	496	100,00	100,00	100,07

G. *Schwefelsaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Man erwärmt salpeters. Quecksilberoxyduloxyd gelinde mit schwefels. Natron. Unlöslich in kaltem Wasser. Kalte Salzsäure zersetzt, indem sich Queksilberchlorür ausscheidet, während das Filtrat Quecksilberoxyd hält. Brooks (*Pogg.* 66, 63).

			Brooks (Mittel).
Hg^2O	416	44,88	44,39
2 HgO	432	46,58	46,65
SO^3	80	8,54	8,58
$Hg^2O,2HgO,SO^3$	928	100,00	99,62

H. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Basisch.* — *α.* $3HgO,SO^3$. — *Mineralischer Turbith, Turpethum minerale.* — 1. Man behandelt das zerriebene neutrale Salz mit größeren Mengen Wasser, besonders von kochendem, welches den größeren Theil der Säure, in Verbindung mit wenig Oxyd, entzieht. Bei zu kurzer Einwirkung des Wassers bleibt neutrales Salz beigemengt. — 2. Man fällt salpeters. Quecksilberoxyd in der Hitze durch schwefels. Natron. 108 Th. Oxyd, in Salpetersäure gelöst, geben, mit Wasser verdünnt und mit schwefels. Natron versetzt, erst beim Erwärmen einen Niederschlag, welcher 97,2 beträgt. Durch Erhitzen von 108 Th. Oxyd mit 16,2 Vitriolöl und 540 Wasser erhält man eine pomeranzengelbe Masse, keinen eigentlichen Turbith. Geiseler. — Lebhaft citronengelbes Pulver, sich bei jedesmaligem Erhitzen roth färbend, von 6,444 spec. Gew. Wattson. — Wird durch Chlorgas in der Kälte sehr langsam zersetzt, auf ähnliche Weise wie das Oxyd. Pelouze. Tritt an Kali alle Säure ab. Donovan. Salzsäure zersetzt vollständig zu Quecksilberchlorid und Schwefelsäure. Mohr (*Dessen Commentar z. preuß. Pharmakop.* Braunschweig 1863, 336). Löst sich in 2000 Th. kaltem, in 600 kochendem Wasser. Fourcroy (*Ann. Chim.* 10, 307).

			Kane (1).	R. Phillips (1).	Geiseler (2).	Braamcamp u. Siq. O.
3 HgO	648	89,01	88,90	87,4	88,41	87,7
SO^3	80	10,99	10,95	12,6	11,34	15,0
$3HgO,SO^3$	728	100,00	99,85	100,0	99,75	99,7

β. $4HgO,3SO^3$. — Man übergießt Salz *α* mit starker Salpetersäure, wobei es sich theilweise löst, theilweise in ein weißes Pulver verwandelt. Letzteres hält 21,33 Proc. SO^3 (Rechn. 20,92) und zersetzt sich mit Wasser wieder unter Abscheidung von *α.* Hopkins (*Sill. Am. J.* 18, 364, 1830).

b. *Neutrales. α. Wasserfreies.* — 1. 1 Th. Quecksilber wird mit $1^1/_2$ Vitriolöl bis zur völligen Trockne erhitzt; man erhält unter Entwicklung schwefliger Säure eine weiße feste Masse. Bei weniger Vitriolöl bleiben Quecksilber oder Oxydulsalz beigemengt. Geiseler (*N. Br. Arch.* 14, 115). Mit der schwefligen Säure verdampft viel unzersetztes Vitriolöl. Reines schwefels. Oxyd löst sich völlig in conc. Salzsäure; ist Oxydulsalz beigemengt, so bleibt Quecksilberchlorür. — 2. Man dampft 108 Th. Quecksilberoxyd mit Wasser und mehr als 49 Th. Vitriolöl zur Trockne ab. 108 Th. Oxyd, mit 540 Wasser und 194,4 Vitriolöl erhitzt, lösen sich völlig und lassen nach hinreichendem Erhitzen 149 Th. Salz. Geiseler. Krystallisch wird es erhalten: 3. beim Eindampfen der

Lösung des Salzes in überschüssiger Schwefelsäure, oder 4. aus der Flüssigkeit, die nach der Zersetzung des Salzes mit kochendem Wasser vom ausgeschiedenen Salz a abfiltrirt wurde. EISSFELDT (*Arch. Pharm.* [2] 76, 16; *J. B.* 1853, 379).

Weiße undurchsichtige Masse, nach (3) oder (4) silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen. EISSFELDT. Färbt sich bei jedesmaligem Glühen gelb, dann roth. MOHR. Zersetzt sich erst bei stärkerem Rothglühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefels. Quecksilberoxydul. In der Glasröhre zeigt sich zu oberst Quecksilber sublimirt, darunter weißes schwefels. Quecksilberoxydul, und darunter, dem unzersetzt gebliebenen Salze zunächst, schwefels. Quecksilberoxyd. MOHR. — Entwickelt beim Erhitzen mit Kohle unter Reduction des Quecksilbers gleiche Maaße Kohlensäure und schweflige Säure. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 70). — Beim Zusammenreiben mit wässrigem Jodwasserstoff erhält man sogleich Quecksilberjodid und freie Schwefelsäure. MOHR. — Das Salz zersetzt sich mit Kochsalz sowohl auf trocknem Wege, als auf nassem, MIALHE, in schwefels. Natron und Quecksilberchlorid. — Es absorbirt nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen reichlich Chlorwasserstoffgas unter starker Wärmeentwicklung, durch welche ein Theil des gebildeten Quecksilberchlorids sublimirt werden kann, und verwandelt sich in ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Vitriolöl. MOHR. S. auch KANE (*Ann. Pharm.* 19, 5). Auch wässrige Salzsäure bildet mit dem trocknen Salz unter starker Wärmeentwicklung und Freiwerden der Schwefelsäure Quecksilberchlorid. MOHR. — Der Dampf der wasserfreien Blausäure wirkt nur auf das erhitzte Salz, und zersetzt dieses in Cyanquecksilber und freie Schwefelsäure; doch wird durch zu hohe Temperatur zugleich Quecksilber reducirt und schwefels. Quecksilberoxydul erzeugt. Wässrige Blausäure bildet unter Wärmeentwicklung ebenfalls eine Lösung von Cyanquecksilber und Schwefelsäure oder saurem schwefels. Quecksilberoxyd. Beim Kochen entwickelt sie Gas, und setzt schwefels. Quecksilberoxydul als weißes Pulver ab, während noch schwefels. Quecksilberoxyd gelöst bleibt. MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 180). Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids s. I, 1, 397. — Durch Wasser wird das neutrale Salz in Turbith und in eine Lösung des sauren Salzes zersetzt. 100 Th. neutrales Salz liefern bei der Behandlung mit viel kaltem Wasser 70,55 Turbith; beim Kochen noch 4,2, zusammen 74,75 Th.; bei Anwendung von weniger Wasser erhält man 77,5 Th. Turbith. Bei langem Kochen mit Wasser erhält man 71,09 Th. Turbith und eine Lösung, welche 10,11 Th. Quecksilberoxyd auf 19,08 Schwefelsäure hält [ungefähr 1 At. Oxyd auf 5 At. Säure]. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 10, 206). GEISELER erhielt beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser nur 68 Proc. Turbith.

				EISSFELDT.			
			KANE.	a.	b.	c.	d.
HgO	216	72,97	72,98	71,95	72,89	71,98	70,51
SO^3	80	27,03	27,02	27,23	27,43	29,33	28,45
$Hg.O^2.SO^2$	296	100,00	100,00	99,18	100,32	101,31	98,96

a und b waren nach (3), c und d nach (4) dargestellt, a zwischen Fließpapier gepreßt, b bei 100° getrocknet, wodurch das Salz 2,08 Proc. Wasser verlor; c neben Vitriolöl im Vacuum, d bei 100° getrocknet, wodurch es 2,31 bis 2,77 Proc. Wasser verlor. EISSFELDT.

β. Gewässert. — Man bedeckt eine dünne Schicht des Salzes mit einer grade ausreichenden Menge Wasser; es wird dann anfangs gelb, verwandelt sich aber nach etwa einer Stunde allmählich in farblose, glänzende, mitunter einige Linien lange quadratische Säulen. Mit mehr Wasser

erhält man ein gelbes krystallisches Salz (a?). — Zwischen Fließpapier, dann an der Luft zu trocknen. EISSFELDT.

Lufttrocken.			EISSFELDT (Mittel).	Bei 100°.			EISSFELDT.
Hg.O².SO²	296	94,27		HgO	216	72,97	72,82
H²O	18	5,73	5,46	SO³	80	27,03	27,28
Hg.O².SO²,H²O	314	100,00		Hg.O².SO²	296	100,00	100,10

c. *Saures?* — 1 At. Quecksilberoxyd, mit Wasser erhitzt, braucht 4 At. Vitriolöl zur völligen Lösung. GEISELER. Nach dem oben angeführten Versuch von PHILLIPS kommen auf 1 At. Oxyd 5 At. verdünnte Schwefelsäure. — Die Lösung liefert beim Abdampfen Salz b, *α*. EISSFELDT.

I. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber.* — a. 2HgO,SO³,HgS. — Man behandelt eine Lösung von schwefels. Quecksilberoxyd in Schwefelsäure mit nicht hinreichendem Schwefelwasserstoff, H. ROSE, mit Schwefelwasserstoffwasser, bis kein weißer Niederschlag mehr entsteht. — Beim Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt derselbe weiß, erst beim Trocknen bei 100° wird er schwach gelblich. Beim Auskochen mit Wasser wird er gelblich und verändert sich dann bei 100° nicht weiter. In Salzsäure, Schwefel- oder Salpetersäure, zumal in der Hitze, etwas löslich. Salpetersalzsäure wirkt schnell in der Wärme und oxydirt den meisten Schwefel zu Schwefelsäure. Kalte Kalilauge färbt röthlich gelb, heiße braunroth; kaltes kohlens. Natron gelblich, heißes schwarz. JACOBSON (*Pogg.* 68, 410).

	Bei 100°.		JACOBSON. *α*.	*β*.
3 Hg	600	80,64	79,01	80,87
2 S	64	8,60	8,91	8,99
5 O	80	10,76		
2HgO,SO³,HgS	744	100,00		

α war mit kaltem, *β* mit kochendem Wasser ausgesüßt.

b. 2Hg.O².SO²,HgS. — Aus der Lösung des frisch gefällten Schwefelquecksilbers in conc. essigs. Quecksilberoxyd fällen Schwefelsäure oder schwefels. Alkalien einen weißen Niederschlag von b. PALM (*Ruß. Pharm. Zeitschr.* 1862, 149; *Chem. Centr.* 1863, 121. — c. Zinnober, in der Wärme mit schwefels. Quecksilberoxyd digerirt, giebt eine ähnliche, aber rothe Verbindung. PALM (*Ruß. Pharm. Ztschr.* 1862, 188; *Chem. Centr.* 1863, 122). — d. Hg.O².SO²,2HgS. Die Verbindung von salpeters. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber (s. unten) entwickelt bei ganz schwachem Erwärmen mit Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. schweflige Säure. Hält aber das Vitriolöl auch nur sehr wenig Wasser, so entwickelt sich Salpetersäure, ebenso bei schwachem Erwärmen mit einer weit schwächeren Säure, so mit einem Gemisch von gleichen Maaßen Vitriolöl und Wasser. Die gebildete weiße Verbindung wird mit kaltem Wasser gewaschen. BARFOED (*Tidsskrift f. Phys. og Chem.* 3, 13; *J. B.* 1864, 282).

	d. Bei 100°.		BARFOED.
3 Hg.	600	78,95	79,11
SO³	80	10,53	10,67
2 S	64	8,42	8,82
O	16	2,10	
Hg.O².SO²,2HgS	760	100,00	

K. *Schwefelkohlenstoff - Schwefelquecksilber.* — Schwefelkohlenstoff - Schwefelammonium giebt mit Quecksilberoxydsalzen einen gelben Niederschlag, welcher in einigen Stunden unter Ausscheidung des Schwefelkohlenstoffs orange, dann grauschwarz wird und schnell im Vacuum getrocknet beim Erhitzen in Schwefelkohlen-

stoff und Zinnober zerfällt. ZEISE. BERZELIUS erhielt mit Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium und einem Quecksilberoxydsalze einen schwarzen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, schon beim Trocknen unter Verlust des Schwefelkohlenstoffs in schwarzes Schwefelquecksilber übergehend.

K. *Schwefelphosphorquecksilber.* — a. $2HgS,P^2S$. — Glänzende Krystalle, heller roth als Zinnober und von pomeranzengelbem Pulver, durch Sublimiren von c,*α* zu erhalten. — b. HgS,P^2S. — Feingeriebener Zinnober nimmt, wenn er im Kugelrohr mit Einfach-Schwefelphosphor (I, 2, 238) übergossen und im Wasserstoffstrome erhitzt wird, den Schwefelphosphor unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Bei zu starkem Erhitzen scheidet sich Quecksilber aus. — Zusammengebackene schmutzigrothe Masse von brandgelbem Pulver. Färbt sich an der Luft fast schwarz und giebt dann ein schwarzgraues Pulver. Bei längerem Erhitzen in einer Retorte, höchstens bis zum Siedpunkte des Schwefels, sublimirt eine schwarze, hauptsächlich aus Quecksilber bestehende Masse, während c, *α* zurückbleibt. Bei stärkerer Hitze zerfällt auch dieses, indem nacheinander Quecksilber, blaßgelbe Nadeln von d und hellrothe Krystalle von a sublimiren. — c. *α*. $2HgS,P^2S^3$. — Gelbweiß, durch Erhitzen von b. Zersetzung beim Sublimiren: 2 $(2HgS,P^2S^3)$ = $2HgS,P^2S$ + $2HgS,P^2S^5$. BERZELIUS. — *β*. $3HgS,P^2S^3 = Hg^3.S^6.P^2$. — Bildet sich direct aus Dreifach-Schwefelphosphor und Zinnober. Orangegelb, wird in der Hitze schwarz, beim Erkalten wieder roth. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 55, 323). — d. $2HgS,P^2S^5$. — Durch Sublimation von c (s. b). Feine sehr glänzende durchsichtige blaßgelbe Nadeln. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 256).

L. *Schwefels. Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber.* In wässrigem sauren schwefels. Quecksilberoxyd erzeugt durchgeleitetes Phosphorwasserstoffgas einen gelben, bald rein weiß werdenden, schweren Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt, dann im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird. — Nach dem Trocknen gelb, wird an der Luft durch Anziehen von Wasser wieder weiß. Entwickelt beim Erhitzen in einer Retorte viel schweflige Säure, Quecksilber, dann Schwefelsäure, und läßt geschmolzenes Phosphorsäurehydrat. Es löst sich völlig in Salpetersalzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75).

			H. ROSE.
9 Hg	1800	76,60	76,25
2 P	62	2,64	2,31
4 SO^3	320	13,61	13,19
6 O	96	4,09	
4 H^2O	72	3,06	
$Hg^3P^2,6HgO,4SO^3,4H^2O$	2350	100,00	

Quecksilber und Selen.

A. *Selenquecksilber.* — Natürlich als *Tiemannit.* — 1. Beide Stoffe vereinigen sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung, BERZELIUS, aber mit prasselndem Geräusch. UELSMANN (*Ann. Pharm.* 116, 122; *J. B.* 1860, 92). Ueberschüssiges Quecksilber destillirt unverbunden ab, es bleibt eine feste, zinnweiße Verbindung (eine graue Masse, mit kleinen glänzenden Krystallen besetzt, UELSMANN), welche in der Hitze, ohne zuvor zu schmelzen, sublimirt in metallglänzenden Blättchen, BERZELIUS, in violetten bis purpurfarbigen glän-

zenden regulären Krystallen, LITTLE (*Ann. Pharm.* 112, 211; *J. B.* 1859, 95), in dunkel stahlfarbenen Oktaedern von schwarzem Pulver. UELSMANN. Ueberschüssiges Selen sublimirt zuerst, dann folgt eine graue, minder deutlich krystallische Masse, zuletzt erscheinen die metallglänzenden Blättchen. BERZELIUS. In beiden Fällen erhält man HgSe. UELSMANN. — 2. Man leitet überschüssiges Selenwasserstoffgas durch Quecksilberchloridlösung. Anfangs entsteht weißes $2HgSe,HgCl^2$. Schwarzer Niederschlag. UELSMANN. — Das nach (1) erhaltene Selenquecksilber hat 8,877 spec. Gew., LITTLE, löst sich leicht in kalter Salpetersalzsäure als selenigs. Quecksilberoxyd und wird durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zu weißem pulvrigem selenigs. Quecksilberoxydul, während etwas selenige Säure gelöst bleibt. BERZELIUS. Das nach [2] dargestellte verhält sich gegen Lösungsmittel genau wie gefälltes Schwefelquecksilber. REEB (*J. Pharm.* [4] 9, 173; *J. B.* 1869, 216). — Der *Tiemannit* ist derb oder körnig, von 7,1 bis 7,4 spec. Gew. Härte 2,5. Stahl- bis schwärzlich bleigrau. Die Zusammensetzung ist etwas wechselnd, gewöhnlich annähernd Hg^6Se^5 oder $Hg^{11}Se^{10}$. Vergl. die Analysen von KERL (*J. pr. Chem.* 57, 470), RAMMELSBERG (*Pogg.* 88, 39), SCHULTZ (*Rammelsberg's Handb. d. Mineralch.*, Leipzig 1860, 1010). PETERSEN (*Denkschr. d. Offenbacher Ver. f. Naturk.*, 1866, 59). Auch in DANA's *Syst.* 5. Ed. 56 und 802.

			LITTLE.	UELSMANN (Mittel).
Hg	200	72,68	83,76	72,06
Se	79	28,32		28,17
HgSe	279	100,00		100,23

Nach LITTLE ist die nach (1) dargestellte Verbindung Hg^2Se, aber seine analytische Methode giebt ein stark selenhaltiges Schwefelquecksilber. UELSMANN.

B. *Selenquecksilber-Quecksilberoxyd.* 2HgSe,HgO. — Bei längerem Kochen der Verbindung $2HgSe,HgCl^2$ mit Aetznatron bilden sich 92,15 Proc. (Rechn. 93,48) von dieser, bei 110° getrockneten, schwarzen Verbindung. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von krystallischem Selenquecksilber und metallischem Quecksilber. Löst sich leicht in Salpetersalzsäure. UELSMANN.

C. *Selenigs. Quecksilberoxydul.* — Selenige Säure und selenigs. Alkalien fällen das salpeters. Quecksilberoxydul weiß. BERZELIUS. — a. *Neutrales.* — Findet sich selten natürlich. KÖHLER. — Aus salpeters. Quecksilberoxydul durch selenigs. Natron. — Weiß, BERZELIUS, am Licht, im Vacuum und bei 100° unveränderlich, KÖHLER (*Pogg.* 89, 146; *J. B.* 1853, 379). Bei stärkerem Erhitzen giebt es sehr wenig Wasser, wird strohgelb, entwickelt gelben Rauch, indem unter theilweiser Zersetzung Quecksilber und selenige Säure sublimiren, KÖHLER, schmilzt dann (bei 180° KÖHLER) zur dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten citronengelb wird; kocht bei stärkerer Hitze und geht in braunen Tropfen über, die beim Erkalten bernsteingelb und meistens durchsichtig werden. BERZELIUS. KÖHLER. Verwandelt sich mit Salzsäure in Quecksilberchlorid, während die selenige Säure theils zu rothem Selen reducirt wird, theils gelöst bleibt. Tritt an wässriges Kali alle Säure ab. Weder in Wasser, noch in wässriger seleniger Säure löslich. BERZELIUS. Nicht in kalter, vollkommen in heißer Salpetersäure löslich. KÖHLER. — b. *Saures.* — Man erhitzt a über seinen Schmelzpunct. — Dunkel ziegelrothe, im Bruche krystallisch strahlige Masse, dem Fünffachschwefelkalium ähnlich, von 7,350 spec. Gew. bei 13,5°. Zeigt im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie a, nur verändert selbst kochende

Salpetersäure wenig, auch giebt die Verbindung beim Erhitzen ein reichliches Sublimat von seleniger Säure. KÖHLER.

	a.				b.			KÖHLER.
Hg^2O	416	78,92	79,49		3 Hg^2O	1248	73,73	73,51
SeO^2	111	21,08	20,34		4 SeO^2	444	26,27	26,24
$Hg^2.O^2.SeO$	527	100,00	99,83		$3Hg^2O,4SeO^2$	1692	100,00	99,75

D. *Selenigsaures Quecksilberoxyd.* — Durch Vermischen von Quecksilberchlorid mit selenigs. Natron entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme Zersetzung. Rothes Quecksilberoxyd und selenige Säure wirken weder kalt noch heiß auf einander, gelbes Oxyd wird in der Kälte durch selenige Säure nicht angegriffen. KÖHLER. — a. *Basisch.* — Gelbes Quecksilberoxyd färbt sich beim Kochen mit wässriger seleniger Säure blaßgelb, ohne aufgelöst zu werden. Beim Abdampfen mit überschüssiger seleniger Säure bis zur völligen Trockne und Behandeln mit Wasser nimmt dieses nur selenige Säure auf und läßt dasselbe gelbe Salz. KÖHLER. Vgl. b und c. — Blaßgelb, amorph, verändert sich nicht am Licht, verhält sich beim Erhitzen wie c, löst sich selbst in heißer Salpetersäure schwer, in Salzsäure leicht auf, scheidet mit Kali gelbes Oxyd ab. KÖHLER.

			KÖHLER.
7 HgO	1512	77,28	76,99
4 SeO^2	444	22,72	22,52
$7HgO,4SeO^2$	1956	100,00	99,51

Vielleicht ein Gemenge des neutralen und zweibasischen Salzes. KÖHLER.

b. *Neutrales.* — Durch Doppelzersetzung, oder aus Quecksilberoxyd [gelbem ?] und wässriger seleniger Säure. — Weißes Pulver, nicht oder schwer in Wasser löslich. BERZELIUS. Vergl. a. — c. *Saures.* — Man fügt zu wässriger seleniger Säure Quecksilberoxyd, bis sich neutrales Salz abscheiden will, filtrirt und dampft ab. Große, der Länge nach gereifte Säulen, viel Wasser enthaltend. KÖHLER erklärt diese, den Angaben unter a ganz widersprechenden Beobachtungen durch die verschiedene Concentration der selenigen Säure. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser, wird nach dessen Verlust fest und sublimirt endlich unverändert. Leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich; die wässrige Lösung wird nicht durch Ammoniak und sehr wenig durch kohlens. Alkalien gefällt; auch Kali schlägt daraus nur einen Theil des Oxyds nieder; schweflige Säure fällt weißes selenigs. Quecksilberoxydul, welches bald durch reducirtes Selen scharlachroth wird. BERZELIUS.

E. *Selensaures Quecksilberoxydul.* — Aus selens. Natron und salpeters. Quecksilberoxydul. — Weißer Niederschlag, der beim Auswaschen gelb wird und sich in geringer Menge löst. — Bei 100° getrocknet schwach gelblich, am Licht grau werdend. Verhält sich beim Erhitzen etwa wie C. — Wird durch Kali sogleich schwarz, durch Salpetersäure selbst beim Kochen wenig angegriffen, jedoch weiß. Salzsäure fällt nicht in der Kälte, in der Hitze scheidet sie rothes Selen aus. KÖHLER.

			KÖHLER.
6 Hg^2O	2496	79,73	78,60
5 SeO^3	635	20,27	21,22
$6Hg^2O,5SeO^3$	3131	100,00	99,82

F. *Selensaures Quecksilberoxyd.* — Quecksilberchlorid zersetzt sich nicht mit selens. Natron. Das rothe Quecksilberoxyd wird selbst durch kochende Selensäure nicht angegriffen. KÖHLER. — a. *Basisch.* — Man bringt frisch gefälltes Oxyd in heiße Selensäure, wodurch es schnell seine Farbe ändert und sich zum geringeren Theile löst. — Lebhaft roth, wie basisch chroms. Bleioxyd.

wird an der Luft oder bei 100° getrocknet, etwas bräunlicher. Beim Erhitzen giebt es, ohne zu schmelzen, und unter Schwarzwerden wenig Wasser, dann Quecksilberdampf, selenige Säure und selenigs. Quecksilberoxydul, endlich schmilzt der Rückstand und erstarrt dann wieder, indem erst bei stärkerer Hitze sich zersetzendes Quecksilberoxyd zurückbleibt. — Nicht in kalter, wohl aber in heißer Salpetersäure, leicht in Salzsäure löslich. Giebt mit Kali gelbes Oxyd. Köhler. — b. *Neutrales.* — Die von rothem Salz a abgegossene saure Flüssigkeit giebt beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme kleine Warzen von concentrisch faseriger Structur, zuerst auf porösem Porcellan, dann im Vacuum zu trocknen. — Getrocknet schmutzig graugelblich, lichtbeständig. Schmilzt sehr leicht beim Erhitzen, giebt Wasser, dann selenige Säure, die mit dem Wasser große Krystalle bildet, Quecksilber, gelbe Tropfen des selenigs. Quecksilberoxyduls und läßt endlich wenig Oxyd. — Wasser zersetzt unter Bildung von a, dabei löst sich nur sehr wenig Quecksilber; Kali scheidet gelbes Oxyd ab. Köhler.

	a.		Köhler.
6HgO	1296	82,64	82,75
$2SeO^3$	254	16,21	15,52
H^2O	18	1,15	1,21
$6HgO,2SeO^3,H^2O$	1568	100,00	99,48

	b.		Köhler.
HgO	216	59,84	59,25
SeO^3	127	35,18	35,16
H^2O	18	4,98	4,01
HgO,SeO^3,H^2O	361	100,00	98,45

G. *Selenschwefelquecksilber.* HgSe,4HgS. — Der *Onofrit* ist feinkörnig, derb, dunkelbleigrau vom spec. Gew. 5,56. Analyse: H. Rose (*Pogg.* 46, 315; *Dana's Syst.* 5 Ed., 56).

Quecksilber und Jod.

Quecksilber zerlegt gasförmige Jodwasserstoffsäure rasch, Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 492; *J. B.* 1856, 300), wässrige Jodwasserstoffsäure leichter als Bromwasserstoffsäure, wie es scheint unter Bildung von Wasserstoffquecksilberjodid. — A. *Quecksilberjodür.* Hg^2J^2. *Darstellung.* 1. Man reibt die Bestandtheile zu gleichen Atomen zusammen, am besten unter Befeuchten mit etwas Weingeist. Berthemot (*J. Pharm.* 17, 456) erhielt so ein gelbliches Salz. Selbst bei Anwendung von nur 100 Th. Jod, was Mialhe (*N. J. Pharm.* 4, 36) vorschreibt, zieht kochender Weingeist Jodid aus. Soubeiran. Das Gemisch hält dann auch freies Quecksilber. — Bei Zusatz von Wasser statt Weingeist vereinigen sich die Bestandtheile in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu einem braunrothen Pulver, welches beim Reiben mit Weingeist bald gelbgrün wird. 200 Th. Quecksilber, mit 125 Th. etwas feuchtem Jod zusammengerieben, erhitzen sich so, daß die Masse unter Entwicklung von Joddämpfen in Fluß kommt und dann zu einer braunrothen Schlacke erstarrt, welche schwer für sich zu zerreiben, aber bei Weingeistzusatz bald in ein gelbgrünes Pulver zu verwandeln ist. Silber (*N. Br. Arch.* 28, 62). Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 396) konnte kein constantes Quecksilberjodür erhalten. — 2. Man reibt Quecksilber mit Quecksilberjodid zu gleichen Atomen zusammen, unter Zusatz von etwas Weingeist. Berthemot. Rieckher (*N. Jahrb. pr. Pharm.* 27, 20; *J. B.* 1867, 305) hält diese Methode für die beste. — 3. Man zersetzt salpeters. oder essigs. Quecksilberoxydul oder Quecksilberchlorür durch Jodwasserstoff oder besser durch Jodkalium. — Da die Lösung des salpeters. Quecksilberoxyduls stets überschüssige Säure, auch oft Oxydsalz beigemengt hält, so ist der Niederschlag häufig gelb durch beigemengtes Jodid, daher schnell zu filtriren. Dieses tritt in noch höherem Grade bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure ein. Ueberschüssiges Jodkalium zersetzt einen Theil des Jodürs in sich lösendes Jodid und Metall, aber ein geringer Ueberschuß ist dienlich,

um das durch die Salpetersäure erzeugte Jodid zu lösen und dadurch die gelbe Farbe des Niederschlags wieder in Grün überzuführen. INGLIS. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 410), BERTHEMOT, P. BOULLAY. — Quecksilberchlorür giebt beim Zusammenreiben mit wässrigem Jodkalium rein grünes Jodür. INGLIS (*Phil. Mag. J.* 8, 17). Beide Verbindungen müssen genau zu gleichen Atomen angewandt werden, da überschüssiges Chlorür unzersetzt dem Jodür beigemengt bleibt, überschüssiges Jodkalium aber Metall abscheidet. — Die kalte Lösung des essigs. Quecksilberoxyduls giebt mit Jodkalium den grünen Niederschlag des reinen Jodürs, P. BOULLAY; aber das essigs. Quecksilberoxydul ist nur sparsam in kaltem Wasser löslich und in heißem löst es sich zum Theil als Oxydsalz unter Abscheidung von Quecksilber. Man muß daher krystallisirtes essigs. Quecksilberoxydul mit wässrigem Jodkalium kalt zusammenreiben, wobei man zuerst grünschwarzes, dann schön grüngelbes Pulver erhält, dem jedoch leicht unzersetztes essigs. Quecksilberoxydul beigemengt bleibt, was sich nicht wohl durch kaltes Wasser ausziehen läßt, und durch heißes nur unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers, welches sich dem Jodür beimengt. BERTHEMOT. Statt des Jodkaliums wird auch Eisenjodür zur Darstellung des Quecksilberjodürs empfohlen. — Der auf eine dieser Weisen erhaltene grüne Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. — Um auf einen Gehalt an Jodid zu prüfen, erhitzt SQUIRE (*Chem. Centralbl.* 1862, 606) mit Anilin, wodurch bei Gegenwart von Jodid sich Magentaroth erzeugt.

Eigenschaften. Grünes Pulver, INGLIS; nach BOULLAY dunkelgrün, nach BERTHEMOT gelbgrün. Spec. Gew. 7,6445 KARSTEN, 7,75 BOULLAY. — Quecksilberjodür färbt sich im Lichte dunkelgrün und schwarz. Die Verdunkelung erfolgt bloß bei feuchtem Jodür, und es entwickelt sich dabei kein Jod, sondern Jodwasserstoff; also mengt sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 63). Es zerfällt in lufthaltigen Gefäßen, auch wenn sie kein Licht durchlassen, in einigen Wochen in Quecksilber und Dendrite von Jodid; unter Wasser erfolgt die Zersetzung nicht. INGLIS. — Es zerfällt bei der Sublimation in Quecksilber und ein grüngelbes Sublimat von Quecksilberjodürjodid. LABOURÉ (*J. Pharm.* [3] 4, 329). — Unter seiner Zersetzungstemperatur im Chlorwasserstoffgase erhitzt, erleidet es nur spurweise Zersetzung. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 64, 704; *J. B.* 1867, 174). Es löst sich in Ammoniak, einen grauen Rückstand lassend. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 322). — Es zerfällt mit wässrigem Jodwasserstoff oder Jodkalium in sich lösendes Jodid und Quecksilber. Ebenso wirken in der Siedhitze wässriges Jodnatrium, -Barium, -Calcium, -Magnium und -Zink. P. BOULLAY. LABOURÉ. Auch kochende Salzsäure zeigt diese Wirkung, doch sehr langsam. BOULLAY. — Auch die kochende Lösung von Salmiak oder Kochsalz nimmt unter Ausscheidung von Quecksilber ein wenig Jodid auf. BOULLAY. Dieses löst sich als Chlorid. MIALHE. — Starke Salpetersäure zerlegt in Jodid und salpeters. Quecksilberoxyd, welche beim Erkalten als Doppelsalz (s. unten) krystallisiren. SCHLESINGER (*Repert.* 85, 74). Conc. Schwefelsäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung zu sein, RIEGEL, beim Erhitzen bildet sie die Verbindung von Jodid und schwefels. Oxyd (III, 777): $Hg^2J^2 + 2H^2.O^2.SO^2 = HgJ^2,Hg.O^2.SO^2 + 2H^2O + SO^2$. SOUVILLE. — Das Quecksilberjodür erfordert mehr als 2375 Th. Wasser zur Lösung, SALADIN (*J. Chim. méd.* 7, 530); es löst sich nicht in Weingeist.

B. *Quecksilberjodürjodid.* Hg^4J^6. — Diese Verbindung wurde früher von GAY-LUSSAC, COLIN u. A. für Jodür genommen, bis INGLIS, BOULLAY u. A. zeigten, daß sie reicher an Jod sei. — 1. Man fällt salpeters. Quecksilberoxydul durch Jodwasserstoff oder Jodkalium, und sammelt den Niederschlag erst dann auf dem Filter, wenn seine grüne Farbe in gelb übergegangen ist. — 2. Man löst in wässrigem Jodkalium halb so viel Jod, als es enthält und fällt damit salpeters. Quecksilberoxydul. Zuerst fällt rothes Jodquecksilber nieder,

aber beim Schütteln wird es gelb. Hat man zu viel jodhaltiges Jodkalium zugefügt, so bleibt Jodid beigemengt, leicht durch Weingeist zu entziehen. — 3. Man reibt 3 At. Quecksilberjodid mit 1. At. Quecksilber unter Zusatz von wenig Weingeist zusammen. — 4. Bildet sich beim Sublimiren von A. — Gelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen roth wird. Colin. Schmelzbar, färbt sich in der Hitze dunkelkarminroth und sublimirt dann in dunkelkarminrothen Krystallen, welche beim Erkalten wieder gelb werden. Inglis. Färbt sich am Lichte dunkel und grünlich, Colin, Inglis, bildet am Lichte unter Wasser einige kleine Krystalle von Jodid, bleibt aber im Dunkeln unzersetzt. — Wässrige Jodwasserstoffsäure, Jodalkalimetalle, Jodmagnesium oder -Zink nehmen zuerst Quecksilberjodid auf und lassen Jodür, welches dann in sich lösendes Jodid und sich abscheidendes Quecksilber zersetzt wird. Boullay. Weingeist entzieht der Verbindung kein Jodid, ein Beweis, daß sie kein Gemenge von Jodür und Jodid ist. Boullay.

			Boullay.
4 Hg	800	51,22	51,9
6 J	762	48,78	48,1
$Hg^2J^2,2HgJ^2$	1562	100,00	100,0

C. *Quecksilberjodid.* HgJ^2. — Das Vorkommen in der Natur erscheint zweifelhaft. S. Dana (*Syst.* 5. Ed. 176). Bildet sich beim Zusammenreiben von 1 At. Quecksilber mit 2 At. Jod und wird aus Quecksilberoxydsalzen durch Jodwasserstoff oder lösliche Jodmetalle gefällt. — Auch beim Zerreiben von Jod mit vielen Quecksilberverbindungen wird Jodid erzeugt: So von Jod mit Wasser und freiem oder salpeters. Quecksilberoxydul unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberoxyd, $Hg^2O + 2J = HgJ^2 + HgO$; von Jod mit Quecksilberoxyd und Wasser unter Entwickelung von Sauerstoff. Vauquelin. Beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser erhielt Rammelsberg (*Pogg.* 48, 182) außer Jodid auch jods. Quecksilberoxyd; salpeters. Quecksilberoxyd scheint mit Jod dieselben beiden Producte zu bilden. Vauquelin. Beim Verreiben von Jod mit Wasser und Quecksilberchlorür neben Quecksilberchlorid, Landerer, mit Cyanquecksilber neben Jodcyan, mit Quecksilberjodür oder Quecksilberjodürjodid. — Das Quecksilberjodür bildet beim Erwärmen mit Dreifach-Jodarsen und Wasser Jodid und Arsen, Soubeiran (*J. Pharm.* 27, 744), mit verdünnter Salpetersäure Jodid und salpeters. Salz. — Conc. wässrige Jodsäure verwandelt Quecksilber in ein Gemisch von Jodid und jodsaurem Salz. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 28).

Darstellung. 1. Man reibt 100 Th. Quecksilber mit 127 Th. Jod und sehr wenig Weingeist zusammen. Bei zu viel Weingeist oder zu großen Mengen Substanz steigt die Wärme bis zum Verdampfen des Jods. Berthemot (*J. Pharm.* 17, 456). Die Vereinigung ist unvollständig, daher das Product freies Jod und Jodür enthält. Mohr (*Arch. Pharm.* [2] 55, 29; *J. B.* 1847 u. 1848, 447). Dublanc (*J. Pharm.* [3] 15, 64; *J. B.* 1849, 285) gießt 1 k Weingeist auf 100 g Quecksilber und setzt das Jod in Antheilen von 10 g zu, bis der Weingeist auch beim Schütteln gefärbt bleibt. — 2. Man fällt wässriges salpeters. Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid durch Jodwasserstoff, Jodkalium oder Eisenjodür und wäscht mit Wasser. Bei unrichtigem Verhältniß bleibt ein Theil des Jodquecksilbers im überschüssigen Quecksilberoxydsalz oder namentlich im überschüssigen Jodmetall gelöst. Boullay.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodid ist dimorph, je nach der Temperatur entweder *roth* oder *gelb*.

a. *Rothes.* Das nach 1 oder 2 erhaltene scharlachrothe Pulver krystallisirt aus heißem mäßig verdünntem Jodkalium, Boullay, Mitscherlich, Jodzink, Inglis, aus kochendem Weingeist, falls man die Lösung zum Erkalten in ein ganz trocknes Glas gießt, Selmi (*Instit.* 1844; Nr. 531), besonders

schön aus heißer Salpetersäure. SCHLESINGER (*Repert.* 25, 74). Auch durch Kochen von Jod mit wässrigem salpeters. Quecksilberoxyd und Erkalten werden rothe Krystalle erhalten. PREUSS. — Die bei niederer Temperatur schmelzenden (z. B. Phosphor) oder siedenden Körper scheiden Quecksilberjodid, welches sie in der Hitze gelöst haben, beim Erkalten in rothen Krystallen ab (nur die heiß gesättigte Lösung in Schwefelkohlenstoff liefert rein gelbe), die bei höherer Temperatur schmelzenden (z. B. Schwefel) und siedenden geben nach der Sättigung in der Hitze gelbe Krystalle. SELMI (*Cimento* 1, 183; *J. B.* 1855, 417). — Tetragonal. Combinationen von P mit OP. — P ≟ 141° 0' (Mittelk.), ≟ 96° 24' (Polkante); P : OP = *109° 30'; spaltbar nach OP; die Krystalle meistens nach dieser Fläche verbunden. MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 117). Die von JNGLIS und BOULLAY beobachteten Würfel und Säulen sind einfache tetragonale Combinationen. Spec. Gew. 6,2009 KARSTEN, 6,320 BOULLAY, 6,250 FILHOL, 5,91 SCHIFF. — Schmilzt (bei 238°1) zur dunkelbernsteingelben Flüssigkeit, WARINGTON, welche beim Erkalten zur gelben Krystallmasse von b erstarrt, diese wird bei noch weiterem Erkalten nicht allmählich, sondern plötzlich und ruckweise lebhaft roth; einzelne Krystalle, welche auch bei völligem Erkalten gelb geblieben sind, röthen sich sogleich beim Berühren, oder beim Erschüttern des Papiers, worauf sie liegen. MITSCHERLICH. Bei dem Uebergange des gelben Jodids in das rothe findet Wärmeentwicklung statt, so daß ein in die Krystalle getauchtes Thermometer bei Anwendung von 1 Loth Jodid um 3 bis 3°,5 steigt. WEBER (*Pogg.* 100, 127; *J. B.* 1857, 249). — Es läßt sich leicht ohne Zersetzung verdampfen und sublimirt in gelben Krystallen b; bei sehr vorsichtigem Erwärmen erscheinen außer diesen auch rothe quadratische Oktaeder. WARINGTON (*Phil. Mag. J.* 21, 192). HAYES (*Sill. Am. J.* 16, 174; *Schw.* 57, 199).

b. *Gelbes.* Entsteht 1. durch Schmelzung und Abkühlung oder durch Sublimation von a; schon durch eine Wärme, bei welcher die Krystalle weder schmelzen noch verdampfen [schon gegen 150°, OPPENHEIM (WURTZ, *Dictionn. de Chim.*, Paris 1872, 2, 346)], gehen sie plötzlich in die gelbe Modification über. MITSCHERLICH. — 2. Beim Fällen der weingeistigen Lösung von a mit Wasser. Auch bei der Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Jodkalium fällt zuerst ein blaßgelbes Pulver von b nieder, welches dann in das scharlachrothe von a übergeht. Unter dem Mikroskop bemerkt man bei Anwendung von Quecksilberchlorid zuerst rhombische Blättchen, bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem gelb, welche unter Abstumpfung ihrer Ecken und Kanten, wie wenn eine Auflösung statt fände, immer kleiner werden und schließlich den rothen Krystallen Platz geben. Setzt man einen Ueberschuß von Jodkalium oder Quecksilber hinzu, so trennen sich die rothen Krystalle in Bruchstücke und lösen sich erst dann. WARINGTON. — Gießt man die farblose weingeistige Lösung von a in Wasser, so erhält man eine blaßgelbe Emulsion (diese scheidet nach SCHIFF in einigen Stunden glänzende gelbe rhombische Tafeln aus), die durch Säuren oder Neutralsalze sich klärt. Die weingeistige Lösung, in angesäuertes Wasser gegossen, scheidet Flocken von Jodid aus, um so röthlicher, je wärmer, um so blaßgelber, je kälter das Wasser. Ein Tropfen Wasser bewirkt in der weingeistigen Lösung Abscheidung von gelbem Jodid. Schwefelsäure wirkt wie Wasser, Salpetersäure scheidet zugleich gelbes und rothes Jodid ab, Salz- oder Essigsäure nur rothes. Man kann die Bildung von b nicht durch Einwerfen von gelben Krystallen in die weingeistige Lösung hervorrufen. SELMI (*Instit.* 1844, Nr. 534). — Die weingeistige Lösung wird nach einiger Zeit durch Wasser roth gefällt, REYNOSO (*Compt. rend.* 39, 696; *J. B.* 1854, 365). Nach SCHIFF (*Ann. Pharm.* 111, 371) scheidet Wasser auch aus 15 Monate lang aufbewahrter weingeistiger Lösung b aus, und während derselben Zeit erhielten sich aus der Lösung abgeschiedene Krystalle theilweise ohne Umwandlung in a. — Die citrongelben

Krystalle gehören dem rhombischen System an. Rhombische Prismen (= 114°), in Combination mit der Basis. Nach SCHIFF und JÖRGENSEN rhombische Blätter von 65° 30′ und 114° 30′. Doppelbrechend, SCHIFF. Die gelben Krystalle erhalten sich bei gewöhnlicher Temperatur, gehen aber durch sehr geringe Veranlassungen in a über, welches dann Pseudomorphosen nach b bildet. Sie werden bei jedesmaligem gelinden Erwärmen gelb, beim Erkalten wieder roth. HAYES. Die durch Erhitzen von a erhaltenen Krystalle von b behalten die gelbe Farbe mehrere Tage nach dem Abkühlen selbst bei der Berührung mit fremden Körpern, und nehmen endlich, höchst langsam, von selbst wieder die rothe Farbe an. Erwärmt man rothe und gelbe Krystalle zwischen zwei Glasplatten so gelinde, daß die rothen Krystalle ihre Farbe nicht ändern, aber doch Sublimation erfolgt, so setzen sich rothe und gelbe Krystalle zugleich an die obere Platte. Da diese kühler ist als die untere und diese nicht so heiß, daß die rothen Krystalle gelb werden, so können die gelben Krystalle an der oberen Platte nur aus den gelben auf der unteren herrühren, also müssen sie als gelbe Krystalle verdampft, und der Dampf der gelben Krystalle von dem der rothen verschieden sein. FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 4). Beobachtet man ein rhombisches Blättchen während des Rothwerdens unter dem Mikroskop, so bemerkt man, wie die rothe Färbung ruckweise fortschreitet und jedesmal entweder durch eine mit einer Seitenlinie oder mit einer Diagonale parallele Linie begränzt wird. WARINGTON. — Dampfdichte 15,6 bis 16,2. MITSCHERLICH. — Wird Quecksilberjodid in einem Kolben nach der völligen Verflüchtigung noch weiter erhitzt, so treten an der Peripherie des Gefäßes durch theilweise Dissociation des Jodiddampfes violette Joddämpfe auf, welche aufsteigen und in der kälteren Mitte des Gefäßes wieder verschwinden. H. DEVILLE (*Compt. rend.* 62, 1157; *J. B.* 1866, 41). Goldblech wird bei der Temperatur, bei welcher der Dampf der Dissociation unterliegt, in demselben gebleicht und zerreiblich. DEBRAY (*Compt. rend.* 66, 1339; *J. B.* 1868, 271).

Kalium entzieht dem Quecksilberjodid beim Zusammenreiben unter Feuerentwicklung das Jod. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 180). Auch viele schwere Metalle entziehen für sich oder neben Wasser einwirkend alles Jod, oder die Hälfte; das sich bildende Jodmetall vereinigt sich bisweilen mit einem Theile des Jodquecksilbers zu einem Doppelsalze. — Verschiedene Metalle zeigen beim Erwärmen und Zusammenreiben mit Jodquecksilber und Wasser Folgendes: *Zink*: Wärmeentwicklung, Bildung von Jodzink und Zinkamalgam. — *Kadmium*: Bildung von Jodquecksilberkadmium. — *Zinn*: Die Zersetzung erfolgt langsam; nach ½stündigem Kochen ist Zinnamalgam gebildet und Zinnoxyd (wegen Luftzutritt) niedergefallen, die Flüssigkeit hält außer Zinnjodür noch unzersetztes Jodquecksilber. — *Eisen*: Unter schwacher Wärmeentwicklung erhält man zuerst Quecksilberjodür, dann, besonders beim Erwärmen, Metall, in der Flüssigkeit Eisenjodür, nebst etwas unzersetztem Quecksilberjodid. — *Kupfer*: Zuerst Quecksilberjodür, nach längerem Kochen Quecksilber, neben Kupferjodür. — *Blei* oder *Silber*: Quecksilberjodür und Jodblei oder Jodsilber. — *Wismuth* oder *Antimon*, fein gepulvert mit Wasser gekocht: die Flüssigkeit hält saures Wasserstoffwismuth- oder -Antimonjodid mit etwas Jodquecksilber. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 610). — Unter wässrigem Zinnchlorür wird das Quecksilberjodür unter fortschreitendem Jodverlust gelbroth, gelb, (Hg^4J^6), grüngelb, grün (Hg^2J^2) und endlich zu einem Gemenge von Quecksilber und Zinnoxyd. LABOURÉ. — Ueber die Einwirkung des wässrigen Ammoniaks s. Quecksilber und Stickstoff (s. unten). Wässrige fixe Alkalien scheiden aus dem Quecksilberjodid Quecksilberoxyd ab (oder bei größerer Verdünnung Quecksilberoxyjodid, RAMMELSBERG) und bilden ein Quecksilberjodiddoppelsalz. — Beim Kochen mit wässrigem Kali bildet sich unter Absonderung von Quecksilberoxyd eine gelbliche Lösung von Jodquecksilber und Jodkalium ($4HgJ^2 + K^2O = HgO + 2KJ,3HgJ^2$), welche beim Erkalten zuerst HgJ^2 anschießen läßt,

hierauf grüngelbe Nadeln von Jodquecksilberkalium. Weingeistiges Kali wirkt noch leichter. Auch Natron, Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich und liefern ebenfalls Doppelsalze. Kalk zersetzt beim Kochen mit Weingeist, nicht bei Anwendung von Wasser. Eben so kohlens. Kali oder Natron. Magnesia, kohlens. Magnesia und Thonerde wirken auf nassem Wege nicht zersetzend. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 186). — Das Quecksilberjodid löst sich in wässrigem Chlorkalk beim Erhitzen und setzt bei anfangendem Kochen überjods. Kalk als weiße Gallerte ab, während die Lösung Quecksilberchlorid hält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182). — Leitet man Chlor durch Wasser, worin Quecksilberjodid vertheilt ist, so entsteht eine lebhaft gelbe Lösung von Quecksilberchlorid und Dreifach-Chlorjod. FILHOL. Wässriges unterschwefligs. Natron löst sehr leicht; bei vorsichtigem Erwärmen scheidet sich rother Zinnober ab, ganz frei von Jodid. FIELD (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 180).

Das Quecksilberjodid löst sich sehr wenig in Wasser. 1 Th. braucht 150 Th. kaltes Wasser zur Lösung (WURTZ, *Dict. d. Chim.* 2, 547). Die Lösung, freiwillig verdunstend, setzt bräunliche mikroskopische spitzige 6-seitige Krystalle und stumpfe Rhomboeder ab, wohl von Quecksilberoxyd. SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 530). — Es löst sich in vielen wässrigen Säuren, namentlich in Jodwasserstoff und Salzsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure. Auch in vielen Ammoniaksalzen und in wässrigem Chlorkalium. Es löst sich völlig in heißem wässrigem kohlens. oder schwefels. Ammoniak, oder schon in kaltem salz-, bernsteins., WITTSTEIN, salpeters., BRETT. Die Lösung in heißer Salmiaklösung setzt beim Erkalten einen Theil des Quecksilberjodids in Nadeln ab, das übrige bei der Verdünnung mit Wasser. Beim Kochen mit Salmiak und Weingeist erhält man eine Lösung, die beim Verdunsten Krystalle von Jodquecksilber liefert und durch Wasser gefällt wird. BÖTTGER. — 1 At. Quecksilberjodid löst sich in einer heißen gesättigten wässrigen Lösung von 10 At. Chlorkalium; beim Erkalten der Lösung (welche durch Wasser gelb gefällt wird) schießt das meiste Jodquecksilber an in anfangs gelben Krystallen, die bald roth werden; die Mutterlauge setzt bei der Verdünnung mit Wasser noch etwas Jodquecksilber ab, so daß das Filtrat durch Schwefelammonium nur noch gebräunt wird. Eben so verhält sich der Salmiak. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 364). — Auch löst sich das Quecksilberjodid in wässrigem salz-, salpeter- oder essigsaurem Quecksilberoxyd, in wässrigen basischeren Jodmetallen, mit welchen es Joddoppelsalze bildet, in heißem Weingeist, woraus es beim Erkalten anschießt, in heißem Schwefelkohlenstoff und etwas in Aether. Vergl. auch oben (III, 772).

D. *Quecksilberhyperjodid.* — Nach SCHLESINGER (*Repert.* 85, 74) erhält man beim Behandeln von Quecksilberjodid mit heißer rauchender Salpetersäure einen voluminösen, weißen, geruchlosen, in Wasser, Weingeist, Salpetersäure oder Schwefelsäure unlöslichen, durch Salzsäure in Quecksilberchlorid und Chlorjod zerfallenden Körper, welcher nach SCHLESINGER das Superjodid Hg^2J^6 ist. Ohne Zweifel jods. Quecksilberoxyd (gef. 34,89 und 36,3 Proc. Hg; Rechn. 36,36) S. M. J. — Durch Fällen von wässrigem Quecksilberchlorid mit wässrigem, zuvor mit Jod gesättigtem Jodkalium erhielt HUNT (*Phil. Mag. J.* 12, 27; *J. pr. Chem.* 14, 120) einen purpurbraunen Niederschlag, mit 27,9 Quecksilber auf 72,1 Jod (Rechn. für HgJ^4 = 28,25 u. 71,75), für dessen Homogeneität aber kein Beweis vorliegt. — HgJ^6. — Man fügt zu einer weingeistigen, auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumtrijodid einen Ueberschuß von Quecksilberchlorid, in kaltem Wasser gelöst, dann kaltes Wasser und läßt das Ganze $^1/_4$ Stunde stehen. — Der braune krystallische Niederschlag ist möglichst schnell mit kaltem Wasser zu waschen. Er läßt sich nicht ohne Zersetzung trocknen. So dargestellt, hält die Verbindung nur äußerst geringe Mengen Jodid. In größeren Krystallen, aber dann immer mit rothem und gelbem Jodid gemengt, erhält man sie durch Vermischen der heißen Lösungen von weingeistigem Kaliumtrijodid und wässrigem Quecksilberchlorid und lang-

sames Erkaltenlassen. Zuerst bilden sich hierbei Krystalle von gelbem Jodid, welche sich allmählich in Hyperjodid verwandeln. Rhombische Tafeln von 66° und 113 bis 114°. Also ganz die Form des gelben Jodids. Kräftiger künstlicher Turmalin. — Weingeist zersetzt sogleich unter Bildung von rothem Jodid. Jodkalium löst augenblicklich. Selbst langes Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt allmählich, auch verliert die Verbindung an der Luft nach und nach Jod. Zink und kaltes Wasser geben ziemlich schnell eine farblose Lösung von Jodzink, während alles Quecksilber ungelöst beim Zink bleibt. Hält auf 1 At. Quecksilber 6,08 bis 6,12 At. Jod. S. M. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 2, 357; *J. B.* 1870, 257).

E. *Quecksilberoxyjodid.* $3HgO,HgJ^2$. — 1. Man schmilzt 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Jodid zusammen. — 2. Quecksilberjodid, mit verdünntem Kali erhitzt, läßt wenig gelbbraunes pulvriges Quecksilberoxyjodid, meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt. — Bei 120° getrocknet, zersetzt es sich mit trocknem Ammoniakgas unter Bildung von Wasser und der braunen Verbindung Hg^2NJ,H^2O (s. unten). $3HgO,HgJ^2 + 2NH^3 = 2(Hg^2NJ,H^2O) + H^2O$. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 182). Weyl (*Pogg.* 131, 524; *J. B.* 1867, 308).

F. *Jodsaures Quecksilberoxydul.* — Conc. wässrige Jodsäure greift Quecksilber langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen an und bildet ein Gemenge von Jodid und jods. Salz. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 28). Jodsäure oder jods. Kali bilden mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weißen, perlglänzenden Niederschlag. Vauquelin. Bei nicht zu viel freier Säure wird das Quecksilber völlig gefällt. Rammelsberg. — Das Salz ist wasserfrei (es verliert bei 100° nur 0,2 Proc. Wasser, Lefort) und verflüchtigt sich beim Erhitzen (auf 250° Lefort) völlig, als Quecksilberjodid, Quecksilber und Sauerstoff. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 570). Siedendes Wasser verändert das Salz nicht. Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung, bei höherer Temperatur erscheinen rothe Dämpfe und jods. Quecksilberoxyd. Lefort (*J. Pharm.* Juillet 1845, 5). Löst sich leicht und vollständig unter Chlorentwicklung in verdünnter Salzsäure; Ammoniak fällt aus der Lösung Jodstickstoff. Löst sich in Jodsäure und sehr wenig in Wasser. Pleischl. Durch Glühen mit Kalk wird das Jod nicht vollständig, durch Kalikalk wird es vollständig zurückgehalten. Lefort.

	Bei 100°.		Lefort.
2 Hg	400	53,33	53,35 bis 53,75
2 J	254	33,77	
6 O	96	12,80	12,46 bis 13,02
$Hg^2.O^2.(JO^2)^2$	750	100,00	

G. *Jodsaures Quecksilberoxyd.* — Jodsäure und jods. Salze fällen die Quecksilberoxydsalze nicht. Pleischl. Rammelsberg. Das gilt nur vom Chlorid. Millon. — 1. Frisch gefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen mit (überschüssiger, Millon) wässriger Jodsäure schnell zu diesem Salz. Rothes Oxyd wird nicht angegriffen. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 570). — 2. Man fällt salpeters. Quecksilberoxyd durch Jodsäure oder jods. Natron. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 367). — 3. Man erhitzt in einem Metallbade ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Jodsäure, bis die Entwicklung von Chlorjod beginnt. Gleichzeitig entweichen Jod und Sauerstoff. Das rück-

ständige, krystallische Salz wird mit Weingeist und Wasser gewaschen. Millon. — Wasserfrei, verwandelt sich beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung völlig in Quecksilberjodid. Verhält sich gegen Salzsäure wie das Oxydulsalz; aus der Lösung fällt schwefels. Zinnoxydul rothes Jodquecksilber, welches dann in gelbes übergeht. Rammelsberg.

			Rammelsberg. (1)	Oder:			Millon. (2)	(3)
HgO	216	39,27	39,83	Hg	200	36,36	36,56	
J^2O^5	334	60,73	60,17	2 J	254	46,18		
				6 O	96	17,46		17,17
$Hg.O^2.(JO^2)^2$	550	100,00	100,00	$Hg.O^2.(JO^2)^2$	550	100,00		

H. *Ueberjodsaures Quecksilberoxydul.* — Ueberjods. Natron giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag. Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 259). Man fällt die etwas freie Säure haltende Lösung des salpeters. Quecksilberoxyduls durch metahyperjods. Natron, $Na.O.JO^3$, Rammelsberg, oder durch die Lösung von dimesohyperjods. Natron, $Na^4.O^4.J^2O^5,3H^2O$, in einigen Tropfen Salpetersäure. Lautsch. Bei überschüssigem jods. Salz ist das Filtrat quecksilberfrei, bei überschüssigem Quecksilbersalz jodfrei. Der Niederschlag ist wasserfrei, Rammelsberg, wird bei 100° dunkler, Benckiser, Lautsch, und bildet in höherer Temperatur rothes und gelbes Jodid, Quecksilber und Sauerstoff, ohne Rückstand zu lassen. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 524; *J. B.* 1868, 163). — Löst sich leicht in Salpetersäure, Benckiser, und in Salzsäure, beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlorjod; in beiden Fällen geht das Oxydul in Oxyd über, durch Salpetersäure jedoch erst völlig beim Kochen. Aus der salpeters. Lösung fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber ohne Abscheidung von Jod. Ammoniak verwandelt das Salz in ein schwarzes Pulver. Lautsch (*J. pr. Chem.* 100, 86; *J. B.* 1867, 164).

Berechnung nach Lautsch.			Lautsch. (Mittel von 8 Analysen.)	Berechnung n. Rammelsberg.			Rammelsberg.
10 Hg	2000	81,78	81,78	8 Hg	1600	78,82	80,37
2 J	254	10,47		2 J	254	12,51	12,07
12 O	192	7,85		11 O	176	8,67	
$5Hg^2O,J^2O^7$	2446	100,00		$4Hg^2O,J^2O^7$	2030	100,00	

J. *Ueberjodsaures Quecksilberoxyd.* — Ueberjods. Natron fällt salpeters. Quecksilberoxyd weiß. Benckiser. Es fällt Quecksilberchlorid nicht. Lautsch. Ueber das Verhalten des Quecksilberchlorids gegen überjods. Kali s. unten Quecksilber und Kalium. — 1. Wie überjods. Quecksilberoxydul, nur aus salpeters. Quecksilberoxyd. Lautsch. — 2. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich in wässriger Ueberjodsäure in ein schweres, tief-orangerothes unlösliches wasserfreies Salz, während die saure Flüssigkeit frei von Quecksilber ist. Rammelsberg. Auch das nach (1) dargestellte Salz ist roth, leicht löslich in Salzsäure, schwieriger in Salpetersäure. Letztere Lösung scheidet bei starkem Verdünnen mit Wasser (Analyse 3) oder beim Absättigen der Säure mit Ammoniak das Salz wieder ab, und zwar im letzteren Falle im krystallischen Zustande (Analyse 4). Ueberschüssiges Ammoniak löst den Niederschlag wieder. Gegen Schwefelwasserstoff verhält das Salz sich wie das Oxydulsalz. Lautsch.

			Lautsch. (1)	Lautsch. (4)	Rammelsberg. (2)	Rammelsberg. (3)
5 Hg	1000	69,16	68,91	68,81	70,51	70,41
2 J	254	17,57				
12 O	192	13,27				
$5HgO,J^2O^7$	1446	100,00				

K. *Wasserstoffquecksilberjodid.* — Die conc. wässrige Lösung von 1 At. Jodwasserstoff löst in der Hitze 1 At. Quecksilberjodid. Hiervon läßt sie bei Verdünnung mit Wasser die Hälfte fallen, so daß $2HJ,HgJ^2$ gelöst bleibt. Läßt man die heiße Lösung, ohne Wasser zuzusetzen, erkalten, so krystallisirt zuerst Quecksilberjodid; hierauf gelbe durchsichtige Nadeln. Dieselben Nadeln erhält man durch Auflösen von Quecksilberjodid in warmem wässrigen Jodwasserstoff und Verdunsten der Lösung in trockner, etwas verdünnter Luft. Sie verwandeln sich in warmer trockner Luft durch Verdunsten des Jodwasserstoffs in rothes Quecksilberjodid; Wasser scheidet aus ihnen rothes Quecksilberjodid ab, unter Aufnahme des Jodwasserstoffs in Verbindung mit wenigem Quecksilberjodid. Daher zerfallen die Nadeln auch an gewöhnlicher Luft in Quecksilberjodid und wässrigen Jodwasserstoff (welcher noch Quecksilberjodid enthält). Da die Verbindung HJ,HgJ^2 nur in der Hitze existirt, die Verbindung $2HJ,HgJ^2$ aber durch Wasser nicht zersetzt wird, dürften die Krystalle vielleicht $3HJ,2HgJ^2$ halten. P. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340). Gmelin hält es für wahrscheinlicher, daß die Krystalle, gleich der heiß gesättigten Lösung, HJ,HgJ^2 halten. In der einigermaßen conc. Lösung bringt Schwefelwasserstoff keine Fällung hervor. Kekulé (*Ann. Pharm. Suppl.* 2, 101; *J. B.* 1862, 610).

L. *Quecksilbersulfojodid.* — a. HgS,HgJ^2. — 1. Bei längerer Digestion des Quecksilberjodids mit einer ungenügenden Menge Schwefelwasserstoffwasser erhält man ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen zuerst ein Sublimat von Quecksilberjodid, dann von Zinnober liefert, und leicht durch Schlämmen von unverändertem Jodid zu trennen ist. H. Rose. — 2. Aus der Lösung von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in Salzsäure durch wenig Schwefelwasserstoff. Pomeranzengelb. Wird durch mehr Schwefelwasserstoff zu schwarzem Schwefelquecksilber. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 175). — 3. Beim Verdünnen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Wasserstoffquecksilberjodid. Kekulé. — b. $2HgS,HgJ^2$. — Jodwasserstoffsäure und Jodalkalimetalle fällen aus der Lösung des Schwefelquecksilbers in essigs. Quecksilberoxyd einen gelblich rothen Niederschlag. Palm (*Ruß. Pharm. Zeitschr.* 1862, 149; *Chem. Centr.* 1863, 121). — c. Aus Zinnober und Quecksilberjodid bildet sich auf nicht genauer angegebene Weise ein Sulfojodid von mehr feurig orangerother Farbe als der Zinnober selbst. Palm.

M. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid.* $Hg.O^2.SO^2$, HgJ^2. — Bildet sich beim Erhitzen des Quecksilberjodürs mit Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure, beim Erkalten der Flüssigkeit daraus anschießend. $Hg^2J^2 + 2H^2.O^2.SO^2 = HgJ,Hg.O^2.SO^2 + SO^2 + 2H^2O$. Bei Anwendung von Quecksilberjodid entwickelt sich zugleich Joddampf. Souville. Schöne, weiße, perl- oder seidenglänzende Krystalle. Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 396). Sie lassen sich ohne Zersetzung mit starkem Weingeist waschen, werden durch Wasser zersetzt und zerfallen beim Erhitzen in Jodquecksilber und schwefels. Quecksilberoxyd. Souville (*J. Pharm.* 26, 474). Aether wirkt nicht zersetzend. Riegel.

			Riegel.
HgJ^2	454	60,53	60,4
$Hg.O^2.SO^2$	296	29,47	30,6
$HgJ^2,Hg.O^2.SO^2$	750	100,00	100,0

Quecksilber und Brom.

Quecksilber erzeugt mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure bei 50-stündigem Erhitzen auf 100° oder bei einjährigem Stehen bei Lufttemp. Wasserstoff und Bromquecksilber. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 492; *J. B.* 1856, 300). — A. *Quecksilberbromür.* Hg^2Br^2. — 1. Man sublimirt ein Gemenge von 1 At. Quecksilber und 1 At. Quecksilberbromid. Löwig. — 2. Man fällt salpeters. Quecksilberoxydul durch wässriges Bromkalium. Balard. — Nach (1) faserige Masse, Löwig; lange, während sie heiß sind, gelbe Nadeln, nach dem Erkalten weißlich. O. Henry (*J. Pharm.* 15, 56). Nach (2) weißes Pulver, Balard; gelbweiße Flocken, O. Henry. Von 7,307 spec. Gew. Karsten. Schmelzbar, O. Henry, und in schwacher Glühhitze unzersetzt verdampfbar. Löwig. Dampfdichte 10,14. Mitscherlich. Geschmack- und geruchlos.

Phosphor zersetzt beim Erhitzen in Bromphosphor und Phosphorquecksilber. Löwig. Ammoniak erzeugt ein graues Pulver, welches metallisches Quecksilber hält, beim Erhitzen Ammoniak, Quecksilber, Quecksilberbromür und -Bromid ausgiebt. Rammelsberg. Kalilauge zerlegt unter Abscheidung von Oxydul. Kochendes wässriges Brom- und Chlorammonium zerlegen das Quecksilberbromür in sich auflösendes Bromid und Metall. Löwig. So wirken auch kohlens. und bernsteins. Ammoniak in der Hitze, schwefels. und salpeters. Ammoniak lösen nicht. Wittstein.

B. *Quecksilberbromid.* $HgBr^2$. — 1. Quecksilber vereinigt sich mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. Balard. — 2. Man übergießt Quecksilber mit Wasser, tropft Brom zu, so lange sich dieses entfärbt, kocht, filtrirt und läßt krystallisiren. — 3. Man löst Quecksilberoxyd in heißer wässriger Bromwasserstoffsäure. — 4. Man sublimirt schwefels. Quecksilberoxyd mit Bromkalium. Löwig. Hier bleibt Bromür beigemengt. O. Henry. — 5. Man dampft wässriges salpeters. Quecksilberoxyd mit Bromkalium ab, so lange Quecksilberbromid krystallisirt und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Löwig. — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zarten silberglänzenden Blättchen, aus der weingeistigen in weißen Nadeln. Löwig. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Es sind rhombische Prismen mit gerader Endfläche. Um die Isomorphie mit Quecksilberchlorid herzustellen faßt sie Handl (*Wien. Akad. Ber.* 37, 386) als Makrodoma und Brachypinakoid auf. $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ = 111°24, 68°34'. Spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$ (anders beim Quecksilberchlorid). Die optischen Eigenschaften beider stimmen überein. Spec. Gew. des nach (5) dargestellten, scharf getrockneten 5,9202. Karsten. Schmilzt in der Hitze und sublimirt. Balard. Löwig. Dampfdichte 12,16. Mitscherlich. Es löst sich in 94 Th. Wasser von 9°, Lassaigne (*J. Chim. med.* 12, 177), und in 4 bis 5 Th. kochendem, beim Erkalten größtentheils niederfallend. Die wässrige Lösung röthet Lackmus. v. Bonsdorff. Löst sich sehr leicht in Weingeist und noch leichter in Aether. Balard. Bildet mit Phosphor Bromphosphor; auch Antimon und Arsen entziehen in der Hitze das Brom. Die wässrige Lösung setzt im Sonnenlichte Quecksilberbromür ab, welches auch durch Quecksilber oder

Kupfer oder durch in Bromwasserstoffsäure gelöstes Kupferbromür gefällt wird. Löwig. Unterchlorigs. Natron fällt Quecksilberoxychlorid, Rammelsberg; unterchlorige Säure bildet unter Entwicklung von Chlor und Brom Quecksilberchlorid und broms. Quecksilberoxyd. Balard. Salpetersäure oder Vitriolöl entwickeln beim Erhitzen Brom. Balard. Nach H. Rose wirkt Vitriolöl nicht zersetzend. — Durch Vereinigung von Quecksilberbromid mit basischen Brommetallen entstehen Doppelbromide, welche Lackmus nicht mehr röthen. v. Bonsdorff.

C. *Quecksilberoxybromid.* a. *Gelbes.* — 1. Die durch Kochen von Quecksilberbromid und Quecksilberoxyd mit Wasser erhaltene Flüssigkeit setzt beim Erkalten diese Verbindung ab. Löwig. — 2. Man versetzt wässriges Quecksilberbromid mit ungenügendem Kali und kocht die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxyd. — Citrongelbes Krystallmehl, aus der wässrigen Lösung in gelben Spießen anschießend. — Zerfällt bei gelindem Erhitzen in Sauerstoff, sublimirendes Quecksilberbromür und -Bromid und zurückbleibendes Oxyd. Wird durch kochendes Kali zu reinem Oxyd. Löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Weingeist. Löwig. — b. *Braunes.* — Man fällt Quecksilberbromid durch kohlens. Natron. — Dunkelbraunes Pulver. Giebt beim Erhitzen Sauerstoff, Quecksilberbromid und Quecksilber. Verändert in kochendem Kali sein Ansehen nicht. Wird unter Salpetersäure, welche das Oxyd entzieht, zu weißem Bromid. Löst sich nicht in Weingeist. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 248).

			Rammelsberg.
4 Hg	800	79,37	80,05
2 Br	160	15,87	
3 O	48	4,76	
$3HgO,HgBr^2$	1008	100,00	

Beim Zusammenbringen von wässrigem Brom mit Quecksilberoxyd erhält man ein wenig lösliches Oxybromid und eine Flüssigkeit, welche außer etwas Oxybromid *unterbromigs. Quecksilberoxyd* oder freie unterbromige Säure hält und diese bei der Destillation im Vacuum übergehen läßt. Balard. — In der Wärme erhält man Quecksilberbromid und broms. Quecksilberoxyd. Löwig.

D. *Bromsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Basisch.* — Bleibt beim Behandeln von b mit oft erneuertem warmen, nicht kochenden Wasser. — Citrongelbes körniges Pulver. Verpufft beim Erhitzen mit Entwicklung von Brom und Bildung von Quecksilberoxyd. Färbt sich am Lichte grau. Wird durch wenig Salpetersäure in b verwandelt, welches sich dann in mehr Säure löst. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 79).

			Rammelsberg.
$2\ Hg^2O$	832	77,61	78,41
Br^2O^5	240	22,39	
$2Hg^2O,Br^2O^5$	1072	100,00	

b. *Neutrales.* — Bromsäure und broms. Kali fällen salpeters. Quecksilberoxydul gelbweiß. Löwig. Rammelsberg. — Weißes Pulver, krystallisirt aus überschüssiger wässriger Bromsäure in weißen Blättchen. — Verpufft beim Erhitzen schwächer als das Oxydsalz unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Wird beim Auswaschen gelblich, beim Behandeln mit heißem Wasser völlig zu a. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit, welche broms.

Quecksilberoxydul mit überschüssiger Säure hält, liefert beim Abdampfen das Salz b in Blättchen; die Mutterlauge liefert unter Entwicklung von Brom Nadeln von broms. Quecksilberoxyd. Das Salz löst sich etwas schwierig in Salpetersäure, leicht unter Bildung von Quecksilberchlorid in Salzsäure. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.	
			Pulvrig.	Blättrig.
Hg^2O	416	63,41	63,36	62,52
Br^2O^5	240	36,59		
$Hg^2.O^2.(BrO^2)^2$	656	100,00		

E. *Bromsaures Quecksilberoxyd.* — Wird durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Bromwasser, Abdampfen und Ausziehen des gleichzeitig gebildeten Bromids durch Weingeist erhalten. LÖWIG. — a. *Basisch.* — 1. Man versetzt eine heiße möglichst neutrale Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd mit broms. Kali und läßt langsam erkalten. Hält die Flüssigkeit zu viel freie Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten des heißen Gemisches nichts, beim Abdampfen bilden sich schön krystallisirende Doppelsalze, Quecksilber, Kalium, Salpetersäure und Bromsäure haltend. — 2. Man digerirt 2 At. gefälltes Quecksilberoxyd mehrere Stunden mit 3 At. wässriger Bromsäure, gießt die Flüssigkeit von ungelöstem Oxyd ab und behandelt letzteres, nachdem das basische Salz auskrystallisirt ist, wieder mit der Mutterlauge. So wird, wiewohl etwas langsam, alles Oxyd gelöst; aus 13 g Oxyd wurden 15 g basisches Salz erhalten. — Nach (1) kleine, sehr dünne, glänzende Blättchen; nach (2) dickere Krystalle. Rhombisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten des Makropinakoids. Es sind rechteckige Tafeln, deren Zuschärfungsflächen einerseits ∞P und $\infty P\bar{\infty}$, andererseits die Makrodomen $P\bar{\infty}$ und $^1/_2 P\bar{\infty}$ sind; sehr untergeordnet erscheint die Grundpyramide P. Bei den nach (2) gewonnenen dickeren Krystallen fehlt diese, sowie das Makrodoma $^1/_2 P\bar{\infty}$. — $\infty P : \infty P\bar{\infty} = 141°21'$; $\infty P : \infty P = *102°42'$; $\infty P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = 128°8'$; $\infty P\bar{\infty} : {}^1/_2 P\bar{\infty} = 111°26'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = 103°44'$; $^1/_2 P\bar{\infty} : {}^1/_2 P\bar{\infty} = 137°8'$; $\infty P : P\bar{\infty} = *118°50'$; $P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 90°$; $P\bar{\infty} : P = 153°37'$; $\infty P : P = 135°9'$. Spec. Gew. 5,815. — Zersetzt sich mit kaltem Wasser sehr langsam unter Bildung eines gelblichen oxydreicheren Salzes. Kochendes Wasser zersetzt schnell vollständig, indem sich saures oder neutrales Salz löst und rothes Oxyd abgeschieden wird. In verdünnten Säuren leicht löslich. TOPSÖE (*Wien. Akad. Ber.* 66 [2], 2).

			TOPSÖE (Mittel).	
			(1)	(2)
2 HgO	432	62,61	62,77	
Br^2O^5	240	34,78	34,50	34,66
H^2O	18	2,61		
$2HgO,Br^2O^5,H^2O$	690	100,00		

b. *Neutrales.* — 1. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich unter wässriger Bromsäure leicht in ein weißes Salz, von dem sich nur wenig in der sauren Flüssigkeit löst und beim Abdampfen erhalten wird. RAMMELSBERG. Vergl. a. — 2. Beim Abdampfen der sauren Mutterlauge von a. TOPSÖE. — Weißes Pulver; krystallisirt aus der kochenden wässrigen Lösung in kleinen Säulen. RAMMELSBERG. — Verzischt lebhaft schon bei 130 bis 140°, wobei sich das meiste als gelbrother, aus Sauerstoff, Brom, Quecksilberbromür und -Bromid und Quecksilber bestehender Dampf verflüchtigt, während wenig Quecksilberoxyd bleibt. Wird durch Salzsäure leicht zersetzt und gelöst. Löst sich wenig in Salpetersäure und in 650 Th. kaltem, in 64 kochendem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 79).

			Rammelsberg.	Topsöe.
HgO	216	43,90	45,4	
Br^2O^5	240	48,78	45,6	48,2
2 H^2O	36	7,32		
$Hg.O^2,(BrO^2)^2,2H^2O$	492	100,00		

F. *Wasserstoffquecksilberbromid.* — Bromwasserstoffsäure von 1,18 spec. Gew., bei 40° mit Quecksilberbromid gesättigt, bildet eine dickliche Flüssigkeit, welche auf 1 At. Bromwasserstoff 1 At. Bromid hält und beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser die Hälfte des Bromids fallen läßt, so daß 1 At. Bromid mit 2 At. Bromwasserstoff verbunden bleibt. 1 At. warmer wässriger Jodwasserstoff oder 1 At. kalte conc. Salzsäure löst 1 At. Quecksilberbromid, 1 At. heiße conc. Salzsäure löst 2 At. Bromid. Löwig.

G. *Quecksilberbromid-Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas, durch wässriges Quecksilberbromid geleitet, giebt einen braungelben Niederschlag, welcher unter Wasser schwarz, zu metallischem Quecksilber wird. H. Rose.

H. *Quecksilbersulfobromid.* a. *Gelblichweißes.* — 1. Schwefelwasserstoff wirkt auf die wässrige Lösung des Quecksilberbromids wie auf die des Chlorids. Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff fällt Schwefelquecksilber; nicht überschüssiger eine weiße Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Bromquecksilber. — 2. Durch Digestion von frisch gefälltem schwarzen Schwefelquecksilber mit wässrigem Quecksilberbromid. Nach dem Trocknen gelblichweiß. — 3. Wird aus der wässrigen Lösung des frischgefällten Schwefelquecksilbers in essigs. Quecksilberoxyd durch Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalimetalle als gelbliches Pulver gefällt. Palm (*Ruß. Pharm. Zeitschr.* 1862, 149). Zerfällt beim Erhitzen in Bromid und Zinnober. Wird durch Alkalien langsamer geschwärzt, als die entsprechende Chlorverbindung. Wird selbst durch kochende Salpetersäure und kochendes Vitriolöl weder zersetzt, noch gelöst. H. Rose. — b. *Rothes.* — Man kocht Zinnober mit wässrigem Quecksilberbromid. Amorph, fahler roth als Zinnober. Palm.

	a.		H. Rose.
3 Hg	600	72,81	
2 S	64	7,77	7,89
2 Br	160	19,42	
$2HgS,HgBr^2$	824	100,00	

Quecksilber und Chlor.

A. *Quecksilberchlorür.* — *Kalomel. Mercurius dulcis.* — Natürlich als *Quecksilberhornerz.* — *Bildung.* 1. Durch Vereinigung von Quecksilber mit Chlor, so lange ersteres im Ueberschuß vorhanden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt wässriges oder gasförmiges Chlor langsam ein graues pulvriges Gemenge von Quecksilber und Quecksilberchlorür; in Chlorgas gebrachtes kochendes Quecksilber verbrennt mit gelbrother Flamme zu Chlorür und Chlorid. — 2. Beim Elektrisiren von Quecksilber bei Gegenwart von Salzsäuregas entstehen Wasserstoff und Kalomel. — 3. Quecksilber reducirt wässriges und rascher mit Salzsäure versetztes Eisenchlorid unter Bildung von Kalomel zu Eisenchlorür. Schaffhäutl. — 4. Beim Zusammenbringen von Quecksilberoxydul mit Salzsäure, von Quecksilberoxydulsalzen mit Salzsäure oder löslichen Chlormetallen. — 5. Beim Erhitzen von Quecksilberchlorid mit metallischem Quecksilber. — 6. Durch Reduction von wässrigem Quecksilber-

chlorid mit schwefliger Säure, A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273), phosphoriger Säure, H. ROSE, Eisenvitriol, Natron und Schwefelsäure, HEMPEL (*Ann. Pharm.* 107, 97; *J. B.* 1858, 190), oder mit halbgesättigtem oxals. Kali, wobei Kohlensäure entweicht. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 391). Salzsäuregas greift Quecksilber bei 200° nicht an. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 492; *J. B.* 1856, 300).

Darstellung. 1. Man reibt gleiche At. Quecksilberchlorid und Quecksilber unter Befeuchten mit Weingeist oder Wasser bis zur Exstinction zusammen und erhitzt das Gemenge allmählich bis zur Sublimation. Schon während der Exstinction geht ein großer Theil des Chlorids in Chlorür über. TRAUTWEIN erhitzt das exstingirte Gemenge zuerst einige Stunden gelinde und zerreibt es dann vor der Sublimation noch einmal. — 2. Man sublimirt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen schwefels. Quecksilberoxydul und Kochsalz. PLANCHE (*Ann. Chim.* 66, 168) exstingirt 8 Th. Quecksilber mit 18 Th. trocknem neutralen schwefels. Quecksilberoxyd und 6 Th. Wasser, und erhitzt das so erhaltene schwefels. Quecksilberoxydul mit gleichviel Kochsalz bis zur Sublimation. — 3. Man exstingirt 2 At. Quecksilber mit 2 At. Kochsalz und 1 At. Braunstein, und erhitzt mit 2 At. Vitriolöl bis zur Sublimation. $2Hg + 2NaCl + MnO^2 + 2SO^3 = Na^2.O^2.SO^2 + Mn.O^2.SO^2 + Hg^2Cl^2$. 20 Th. Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein und 11 Vitriolöl geben 16 Th. reines und 7 mit Quecksilber gemengtes Kalomel; nur im überdestillirten Wasser findet sich etwas Chlorid. GEIGER (*Berl. Jahrb.* 1819, 355). — 4. Man verreibt Quecksilber mit Kochsalz, schwefels. Eisenoxyd und etwas Wasser und unterwirft das Gemenge der Sublimation. SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 43, 25). Auch das basisch schwefels. Eisenoxyd ist hierzu anwendbar; neben dem Kalomel kann etwas Eisenchlorid sublimiren. SCHAFFHÄUTL. $Fe^2.O^6.(SO^2)^3 + 6NaCl + 2Hg = 3Na^2.O^2.SO^2 + 2FeCl^2 + Hg^2Cl^2$. Bei diesen Sublimationen wird das Kalomel entweder als dichtes faseriges Sublimat oder falls man den Dampf durch Vermischen mit viel Luft abkühlt, als zartes Pulver erhalten. S. JEWEL u. O. HENRY (*J. Pharm.* 8, 545; *Repert.* 15, 115), welche den Kalomeldampf mit Wasserdampf zusammenleiten, CALVERT (*J. Pharm.* [3] 3, 121), SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 29, 502), MOHR (*Commentar zur preuß. Pharm.*). — Durch Waschen mit kaltem Wasser wird dem Kalomel öfters beigemengtes Chlorid entzogen.

5. Man fällt verdünntes salpeters. Quecksilberoxydul in der Wärme durch überschüssiges Kochsalz und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. Dieses von SCHEELE angegebene Verfahren liefert das Kalomel als besonders feines und daher wirksameres Pulver. Die an diesem *Kalomel auf nassem Wege* bisweilen beobachteten heftigeren Wirkungen könnten von beigemengtem basisch salpeters. Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd herrühren, welches nach BUCHNER, MIALHE u. A. bisweilen darin gefunden wird. Diese Beimengung tritt nicht ein, wenn man die salpeters. Quecksilberlösung vor dem Zumischen von Kochsalz stark verdünnt und nöthigenfalls filtrirt, wenn das Kochsalz in Ueberschuß angewandt und die Flüssigkeit mit dem Niederschlage einige Zeit erwärmt wird. — In derselben Absicht empfehlen SEFSTRÖM, GEIGER und TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 72; 12, 155), vor dem Mischen der Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, CHEVENIX empfiehlt der Kochsalzlösung etwas Salzsäure zuzusetzen. Nur darf dann weniger erwärmt werden, weil sich sonst ein Theil des Kalomels als Chlorid wieder löst. — Das durch Kochsalz erhaltene Kalomel hält nach DUMAS Kochsalz, welches sich nicht auswaschen läßt, und wird dadurch etwas löslicher, als das sublimirte; aber MIALHE (*J. Pharm.* 22, 586) fand nur Spuren von Kochsalz und in der Löslichkeit keinen Unterschied. — TH. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197) fällt die verdünnte Quecksilberlösung durch Salmiak und stellt aus dem Filtrat, welches sämmtliches Oxyd der salpeters. Lösung hält, durch kohlens. Natron noch weißen Principitat dar. Der durch Salmiak erhaltene Niederschlag ist nach langem Waschen mit kaltem Wasser frei von Ammoniak. FLEISCHMANN (*Repert.* 79, 209). OTTO (*Lehrb. der anorg. Chem.* Braunschweig 1860,

3, 751) warnt vor der Anwendung des Salmiaks. — GUIBOURT (*J. Pharm.* 15, 315) fällt die conc. Quecksilberlösung durch Salzsäure. Hier ist Erhitzung zu vermeiden; auch ist eine verdünntere Lösung vorzuziehen. GMELIN. — 6. Man sättigt Wasser von etwa 50° mit Quecksilberchlorid, leitet in die noch heiße Lösung schweflige Säure bis zur Sättigung, digerirt noch einige Zeit und wäscht aus. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 90, 124; *J. B.* 1854, 365). Das Filtrat hält noch etwas Sublimat. WÖHLER. Nur bei großem Ueberschuß von oft erneuerter schwefliger Säure und wiederholtem Kochen wird alles Quecksilber als Kalomel gefällt, A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273). ZINKEISEN (*Zeitschr. Pharm.* 1855, 8) und MUCK (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 4, 373; *J. B.* 1855, 417) erhielten bei Anwendung gesättigter Sublimatlösung und über 75° (unter dieser Temperatur hört jede Reaction auf, ZINKEISEN) nur etwa die Hälfte der berechneten Menge Kalomel, doch erhält man nach SARTORIUS (*Ann. Pharm.* 96, 335; *J. B.* 1855, 417) bei Anwendung verdünnter Sublimatlösung (1 : 80) bei 70 bis 80° und längerer Digestion fast die berechnete Menge. STEIN (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* 1857, 2, 19; *J. B.* 1857, 249) löst 10 g Sublimat in 220 g Wasser, läßt vollständig erkalten, sättigt mit schwefliger Säure, verdünnt auf 2 l, erhitzt, jedoch nicht zum Kochen, bis zum Verjagen der schwefligen Säure und erhält so fast die ganze theoretische Menge von Kalomel. WAGNER (*Dingl.* 176, 139) leitet schweflige Säure in die erwärmte Lösung des Sublimats in 2,5 Th. Weingeist.

Eigenschaften. Das natürliche und das künstliche Quecksilberchlorür krystallisiren tetragonal. Die Krystalle meist säulenförmig, indem sich zur Pyramide P (Mittelkante = 135°50′ nach MILLER) eins der beiden Prismen ∞P, oder ∞P∞ gesellt; bisweilen erscheint auch das basische Pinakoid. HESSENBERG (*J. B.* 1854, 869) beschrieb sehr complicirte Krystalle von Moschellandsberg, in denen die Pyramide ¹/₃P sehr vorwaltet. Die Spaltbarkeit des natürlichen giebt MILLER als parallel ∞P∞ an. Künstliche Krystalle, bei denen außer P auch gewöhnlich noch die Deuteropyramide P∞ erscheint, sind gemessen von BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 285) und von SCHABUS (*Wien. Akad. Ber.* 9, 389; *J. B.* 1852, 415), dessen Messungen mit denjenigen BROOKE's ziemlich gut stimmen. Er beobachtete P, ∞P∞, ∞P, 0P, P∞. P, Mittelkante = 135°40′. Spaltbarkeit (im Gegensatz zu allen anderen Beobachtern), parallel den Pyramidenflächen. Zwillinge nach P∞. Aeltere Beobachtungen von SCHNEIDER (*Kastn. Arch.* 5, 71) weichen von den übrigen sehr ab. Bei sublimirtem Kalomel sind die tetragonalen Prismen meistens zu faserigen Massen vereinigt. Spec. Gew. des natürlichen 6,482 HAIDINGER, des künstlichen 6,992 KARSTEN, 7,410 BOULLAY, 6,56 SCHIFF. — Nach (1 bis 4) schmutzig weiß, durchscheinend, bei jedesmaligem Erhitzen des Pulvers gelb. Nach (5) weißes schweres Pulver mit einem Stich in's Citrongelbe. Nach (6) mikroskopische, gewöhnlich kreuzförmig vereinigte Nadeln. WÖHLER. Verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY (*Pogg.* 19, 552); in der Glühhitze ohne vorher zu schmelzen. Dampfdichte 8,35 MITSCHERLICH (*Pogg.* 29, 193), 8,21 bei 440° DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 45, 821; *J. B.* 1857, 11). Schon ältere Beobachtungen [s. Zersetzungen (13)] zeigen, daß der Kalomeldampf theilweise in Chlorid und Quecksilber zerfällt. ODLING (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 211; *J. B.* 1864, 280) fand, daß Goldblättchen sich im Kalomeldampf amalgamiren, und ERLENMEYER (*Ann. Pharm.* 131, 124; *J. B.* 1864, 280), welcher das Chlorür für sich bis zur Siedetemperatur des Quecksilbers erhitzte, beobachtete im Sublimat sowohl Quecksilberkügelchen wie Chlorid. Dagegen fand DEBRAY (*Compt. rend.* 66, 1339; *J. B.* 1868, 271), daß Goldblech im Kalomeldampf bei 440° Glanz und Dehnbarkeit bewahrt. — Geruch- und geschmacklos.

Zersetzungen. 1. Das Quecksilberchlorür färbt sich am Lichte dunkler, nach GMELIN vielleicht durch Bildung von Subchlorür. — 2. Beim Erhitzen im Phosphordampfe liefert es Phosphorquecksilber und Phosphorchlorür. H. DAVY. — 3. Beim Erhitzen mit Schwefel erzeugt es Zinnober und Queck-

silberchlorid, oder falls mehr Schwefel vorhanden, Zinnober und Schwefelchlorür. — 4. Es färbt sich unter kalter wässriger schwefliger Säure grau, unter kochender durch Chlorverlust grauschwarz. In dem grauschwarzen Pulver läßt sich kein Quecksilber erkennen, erst beim Erhitzen zerfällt es in Metall und Kalomel, es ist also wohl ein Subchlorür. A. Vogel. Schwefligs. Alkalien bilden unter Abscheidung von Metall Doppelsalze, die Quecksilberoxyd und Alkali enthalten. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 80; *J. B.* 1852, 417). — 5. Es tritt an viele unedle Metalle auf trocknem oder nassem Wege das Chlor ab. Beim Kochen mit Kupfer und Wasser entsteht schnell eine grüne Lösung und ein schwarzer Ueberzug des Kupfers, welcher an Salzsäure Kupferoxyd abgiebt und Quecksilber zurückläßt. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 8, 107). Nach Bennewyn (*Arch. Pharm.* [2] 121, 52; *J. B.* 1865, 728) verändert sich eine blanke eiserne Messerklinge in Berührung mit reinem, mit Weingeist oder Aether benetzten Kalomel gar nicht; bei Gegenwart von nur $^1/_{50000}$ Sublimat färbt sie sich tief schwarz. — 6. Durch Zinnchlorür wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Siedhitze schnell zu Metall reducirt. A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 78). — 7. Es zersetzt sich mit Antimonsulfid oder Mineralkermes allmählich in schwarzes Schwefelquecksilber und Antimonchlorür. Die Zersetzung des trocknen Gemenges und die unter kaltem Wasser erfolgt in einigen Wochen, die unter kochendem Wasser erfolgt rasch; auch unter Aether, erhitztem Terpentinöl oder Lavendelöl, nicht unter Weingeist zersetzt sich ein Gemenge von Kalomel mit Sulphuraurat oder Kermes. A. Vogel (*Schw.* 33, 291). Ist einer der beiden Bestandtheile des Gemenges frisch gefällt, noch feucht oder lufttrocken, so erfolgt die Zersetzung rasch, bei 100° getrockneter Kermes oder Goldschwefel schwärzen Kalomel erst nach wiederholtem Befeuchten und Erwärmen. Geiger (*Mag. Pharm.* 29, 240). Auch die meisten anderen Sulfide zersetzen das Kalomel, Goldsulfid zersetzt es unter Abscheidung von Gold. Skey (*Chem. News* 23, 232; *Chem. Centr.* 1872, 374). — 8. Beim Reiben mit Jod und Wasser wird eine Lösung von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid gebildet, von dem sich ein kleiner Theil löst. Planche u. Soubeiran (*J. Pharm.* 12, 651; *N. Tr.* 15, 144). Kocht man Kalomel mit überschüssigem Jod und vielem Wasser, bis keine Joddämpfe mehr erscheinen, so setzt die durch Chorjod gefärbte Lösung beim Erkalten gelbe, in einigen Tagen allmählich rothwerdende Krystalle (von $2HgCl^2,HgJ^2$, Riegel) ab. Die abgegossene Flüssigkeit entfärbt sich schnell beim Kochen, aber trübt und färbt sich wieder beim Einkochen und setzt (zuweilen jodfreies) Kalomel ab. Sie hält Quecksilberchlorid-Quecksilberjodür, Kalomel, chlors. und jods. Quecksilberoxyd und Salzsäure. Selmi (*L'Instit.* 1844, Nr. 523). — 9. Wässrige Jodalkalimetalle, Jodmagnesium, Jodzink und Eisenjodür zersetzen das Quecksilberchlorür in dunkelgrünes Quecksilberjodür und wässriges Chlormetall. Labouré (*J. Pharm.* 4, 329). — 10. In erhitzter Salpetersäure löst sich Kalomel unter Stickoxydentwicklung als Chlorid und salpeters. Quecksilberoxyd. Kaltes Vitriolöl wirkt selbst in längerer Zeit weder auflösend, noch zersetzend; siedendes löst (beim Erkalten zu einer weißen Salzmasse gestehend), entwickelt schweflige Säure, liefert ein Sublimat von Quecksilberchlorid und läßt als Rückstand ein Gemenge von Chlorid und schwefels. Quecksilberoxyd. A. Vogel. — 11. Unter wässriger Blausäure liefert das Kalomel metallisches Quecksilber und eine Flüssigkeit, welche Cyanquecksilber und Salzsäure hält. Scheele (*Opusc.* 2, 151). Ein Theil des Kalomels bleibt unzersetzt. Buchner (*Repert.* 9, 303). Gleichzeitig bilden sich Ammoniak, Deschamps (*J. Pharm.* 25, 22), und Ameisensäure, Mialhe. Nach Mialhe und Riegel (*Jahrb. pr. Pharm.* 10,8) ist die Zersetzung $Hg^2Cl^2 + 2HCN = Hg +$

Hg + $Hg(CN)^2$ + 2HCl, nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 15, 523) und DESCHAMPS verwickelter, indem der ausgeschiedene schwarze Körper einen organischen Stoff enthält.

12. Mit trocknen Alkalihydraten, alkalischen Erden oder deren Hydraten erhitzt, liefert Kalomel Quecksilber, Sauerstoff und Chloralkalimetall. Durch wässrige fixe Alkalien wird es in schwarzes Quecksilberoxydul verwandelt, während sich Chloralkalimetall löst. Auch unter wässrigem Ammoniak schwärzt es sich durch Verwandlung in NH^2Hg^2Cl. KANE. Das Filtrat hält etwas Quecksilber gelöst. BUCHNER (*Repert.* 53, 70). Kohlens. Ammoniak färbt grau und löst bald bis auf wenig metallisches Quecksilber. WITTSTEIN. — Kohlens. Magnesia wirkt auch bei Gegenwart von Wasser in der Kälte nicht ein, beim Kochen liefert sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Quecksilber eine Lösung von Magnesiumquecksilberchlorid. BUCHNER (*Repert.* 3, 31; 4, 289). — Beim Erhitzen mit Wasser und kohlens. Kalk oder Magnesia wird Kalomel in Oxydul [und Oxyd?] und metallisches Quecksilber verwandelt, indem sich Kohlensäure entwickelt und Chlorcalcium gebildet wird. Kohlens. Strontian und Baryt wirken ähnlich, aber schwächer. Beim Kochen mit Gypsmehl bilden sich Chlorcalcium und schwefels. Quecksilberoxyd, ähnlich wirkt schwefels. Natron. A. VOGEL jun. (*Repert. Pharm.* (3) 1, 34; *J. B.* 1847 u. 1848, 448). — 13. Durch Wasserdampf und kochendes Wasser wird das Kalomel einem kleinen Theile nach in Quecksilber oder in eine graue Verbindung von Kalomel mit überschüssigem Quecksilber und in sich lösendes Chlorid zersetzt. — Leitet man Wasserdampf über Kalomelpulver, so setzt sich aus dem durch Abkühlung verdichteten Wasser sehr zartes Kalomel ab, im Wasser zeigt sich Chlorid. RIGHINI (*J. Chim. méd.* 18, 190; *J. pr. Chem.* 26, 416). Auch die Zersetzung bei der Sublimation in Metall und Chlorid scheint durch Wassergehalt bedingt oder vermehrt zu werden. GMELIN. Das auf nassem Wege dargestellte Kalomel röthet bei der Sublimation Lackmus schneller, als das durch Sublimation erhaltene, wohl weil es mehr hygroskopisches Wasser hält. PAGENSTECHER. — Bei längerem Kochen mit oft erneuerten großen Mengen Wasser nimmt das gepulverte Kalomel immer mehr ab, färbt sich grau, und giebt an das Wasser Chlor und Quecksilber ab. Der graue ungelöst gebliebene Rückstand ist nach DONOVAN und GRUNER (*Berl. Jahrb.* 1820, 488) Quecksilberoxychlorür, nach GUIBOURT (*J. Pharm.* 15, 321) unverändertes Kalomel, welches bei wiederholtem Auskochen endlich völlig verschwindet. Die Lösung hält nach einigen Angaben Chlorid, GRUNER, SIMON (*Repert.* 52, 145), nach anderen Oxychlorid, GUIBOURT, nach A. VOGEL (*Schw.* 33, 291) läßt sie beim Abdampfen ein Gemenge von Kalomel und Chlorid. Bei Luftzutritt löst sich das Kalomel reichlicher in kochendem Wasser, als bei Luftabschluß. MIALHE. Nach BERTHÉ (*Compt. rend.* 43, 162) erfolgt die Zersetzung in Chlorid und Metall durch Wasser oder Weingeist schon bei 40 bis 50°.

14. Zur Flüssigkeit verdichteter Chlorwasserstoff wirkt nicht auf Kalomel (I, 2, 381). — Kochende Salzsäure zersetzt rasch in sich lösendes Chlorid und zurückbleibendes Metall. PROUST. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 343). Salzsäurehaltendes Wasser löst beim Kochen bei Luftzutritt das Kalomel völlig als Chlorid, ohne Abscheidung von Quecksilber. GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 2, 274). Heiße verdünnte Salzsäure löst auch bei Luftabschluß etwas, doch weniger Kalomel als in offenem Gefäße. MIALHE. — 15. Beim Sublimiren von Kalomel mit Salmiak erhält man Quecksilber und ein aus Chlorammonium-Quecksilberchlorid bestehendes Sublimat. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Quecksilberchlorür mit wässrigem Salmiak. PETTENKOFER (*Repert.* 3, 31), PFAFF (*Schw.* 45, 100), HENNEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 295). Die Salmiaklösung nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Kalomel etwas Quecksilberchlorid auf, die Zersetzung erfolgt reichlicher bei 40 bis 50°. Verdünnte Salmiaklösungen zersetzen weniger als conc., auch Luftzutritt und feine Vertheilung des Kalomels beschleunigen die Zersetzung. MIALHE (*J. Pharm.* 26, 108; *Ann. Chim. Phys.* (3) 5, 169). S. auch LAROCQUE (*J. Pharm.* [3] 4, 9), SIMON (*Repert.* 52, 145). TH. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197)

und LEPAGE (*J. Chim. méd.* 18, 603) läugnen die Zersetzung des Kalomels durch verdünnten kalten wässrigen Salmiak und Letzterer auch die bei 38 bis 60°. — Chlorkalium, Chlornatrium und einige andere Chlormetalle wirken dem Salmiak ähnlich, aber schwächer. PETTENKOFER. HENNEL. Bei der Sublimation mit Kochsalz wird Kalomel nicht zersetzt. PETTENKOFER. Erst nach 10-maligem Kochen von 1 Th. Kalomel jedes Mal mit 1 Th. Kochsalz und mit Wasser ist die Zersetzung des Kalomels vollständig. HENNEL. — Kochendes wässriges Chlorbarium oder Chlorcalcium lösen nach PETTENKOFER höchstens eine Spur als Sublimat, schwefels. Kali, Salpeter und Weinstein gar nichts. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei der des menschlichen Körpers nehmen wässriges Chlorkalium und Chlornatrium aus Kalomel etwas Quecksilberchlorid auf. Bringt man bei 40 bis 50° einige Stunden lang 25 Th. Dampfkalomel mit der Lösung von 100 Th. der folgenden Chlormetalle in 833 Th. Wasser zusammen, so entstehen bei Anwendung von Salmiak 0,75, von Chlorkalium 0,25, und von Chlornatrium oder von Chlorbarium 0,33 Quecksilberchlorid. MIALHE. — 50 Th. Kalomel mit 100 Th. Chlornatrium oder Chlorkalium und 2083 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Schütteln hingestellt, liefern erst nach 7 Tagen ein Filtrat, welches sich mit Schwefelwasserstoff bräunt; da es aber an Aether kein Quecksilberchlorid abtritt, so scheint es nicht dieses, sondern Kalomel gelöst zu enthalten. Unter denselben Umständen erhält man mit Chlorbarium, Chlorcalcium oder Chlormagnesium ein Filtrat, welches sich nicht mit Schwefelwasserstoff bräunt. Aber beim Kochen aller dieser Chlormetalle löst sich unter Abscheidung von Quecksilber Quecksilberchlorid, durch Schütteln mit Aether ausziehbar. Hält jedoch das Chlorkalium oder Chlornatrium eine Spur Jodmetall beigemischt, so färbt sich das Kalomel schon in der Kälte grau und das wässrige Filtrat tritt an Aether Quecksilberchlorid nebst -Jodid ab. LAROCQUE. Vgl. auch Quecksilberchlorid (III, 787). — Nach WITTSTEIN löst sich Kalomel größtentheils in schwefels. Ammoniak, sehr wenig in salpeters. und bernsteins. — Aether zieht aus Kalomel kein Quecksilberchlorid aus. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 103).

			ZABOADA.	PROUST.	CHENEVIX.	STROMEYER.
2 Hg	400	84,93	85	83,6	85,1	85,51
2 Cl	71	15,07	15	16,4	14,8	14,49
Hg^2Cl^2	471	100,00	100	100,0	100,0	100,00

B. *Quecksilberchlorid.* — *Aetzsublimat, Sublimat, Mercurius sublimatus corrosivus. Einfach-Chlorquecksilber.*

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Quecksilbers im Chlorgase. — 2. Beim Zersetzen eines Quecksilberoxydsalzes durch verschiedene Chlormetalle. — 3. Beim Erhitzen von Quecksilberoxyd mit wässrigen Chlormetallen. BERZELIUS. MIALHE. FONBERG. Quecksilberoxyd löst sich in warmem wässrigen Kochsalz als Chlorid, wobei die Flüssigkeit durch freies Natron alkalisch wird. MIALHE. DRANTY (*J. Chim. méd.* 12, 651). VOIT (*Physiol. chem. Unters.* Augsburg 1857; *Ann. Pharm.* 104, 341; *J. B.* 1857, 250). Es löst sich beim Kochen mit Chlormagnesium unter Fällung von Magnesia. BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 21, 142). Conc., nicht aber verdünnte kochende Chlorcalciumlösung nimmt Quecksilberoxyd unter Abscheidung von Kalkhydrat auf, beim Verdünnen mit Wasser werden wieder Chlorcalcium und Quecksilberoxyd gebildet. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 27, 373). Die Zers. der Chloride der Erdalkalien erfolgt in conc. und sehr überschüssiger Lösung beim Schütteln oder kurzem Kochen, vollständiger wenn man noch Kohlensäure einleitet. FONBERG (*Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 300; *J. B.* 1864, 281). S. auch MELSENS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26, 220). Aus Manganchlorür scheidet Quecksilberoxyd allmählich alles Manganoxydul, aus Chlorblei wird Bleioxyd, aus Chlorzink Zinkoxychlorid, aus Chlornickel alles Nickeloxydul, aus Kobaltchlorür das meiste Kobaltoxydul, aus Eisenchlorür Eisenoxydul ausgeschieden; die Lösung hält Quecksilberchlorid, der ungelöste Rückstand neben Quecksilberchlorür ein Eisenoxychlorid, ($2HgO + 2FeCl^2 = Hg^2Cl^2 + Fe^2O^2Cl^2$). Eisenchlorid wird unter Fällung von Eisenoxyd und Bildung von Quecksilberoxychlorid, Kupferchlorid unter Fällung von Kupferoxyd zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 107, 298; *J. B.* 1859, 223). — 4. Bei der Zersetzung des Quecksilberoxyduls, der Oxydulsalze, des Quecksilberjodürs, -Bromürs und -Chlorürs durch wässrige Chlormetalle. 100 Th. der folgenden Quecksilberverbindungen

mit 100 Kochsalz und 1667 Wasser 24 Stunden entweder bei 10 bis 20° oder bei 40 bis 50° zusammengestellt, liefern folgende Mengen von Quecksilberchlorid in der Lösung: Quecksilberoxydul bei 15° 1,8 Th., bei 40° 3,2 Th. Quecksilberoxyd bei 15° 7,8 Th., bei 40° 25,7 Th. Quecksilberjodür bei 15°, so wie bei 40°, 0,8 Th. Quecksilberbromür bei 15° 1 Th., bei 40° 2,5 Th. (Bei abgehaltener Luft löst sich wenigstens anfangs Bromid; bei Luftzutritt besteht die Hauptmasse des Gelösten aus Chlorid.) Schwefels. Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 2,2 Th. Salpeters. Quecksilberoxydul bei 15° 1,2 Th., bei 40° 2,3 Th. Weins. Quecksilberoxydul bei 15° 1,3 Th., bei 40° 1,8 Th. Essigs. Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 1,3 Th. *Mercurius solubilis* bei 15° 2,3 Th., bei 40° 3,7 Th. Mialhe (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, 176). — Auch beim Zusammenstellen von Quecksilber mit Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Chlornatrium enthält, löst sich bei Luftzutritt etwas Quecksilber als Chlorid, um so mehr, je feiner das Quecksilber vertheilt und je mehr Chlormetall gelöst ist. So geben 100 Th. laufendes Quecksilber mit 100 Kochsalz, 100 Salmiak und 1667 Wasser in 24 Stunden bei 15° 0,7 Th. Chlorid; ist das Quecksilber exstinguirt, so entstehen bei 40° 1,2 Th. Mialhe (*J. Pharm.* 27, 630; *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 183). — 1 g Kochsalz in 100 cbcm Wasser löst in 24 Stunden nur sehr wenig Kalomel und metallisches Quecksilber, aber unzweifelhaft das Oxyd, Jodür und Jodid. Voit. Hieraus erklärt sich die Wirkung des metallischen Quecksilbers und der unlöslichen Quecksilberverbindungen auf den thierischen Körper, Mialhe. Oettingen (*De ratione qua calomelas mutetur in tractu intest.*, Dorpat, 1848) läugnet zwar diesen Einfluß des Kochsalzes in einer Concentration, wie sie im Körper vorkommt, aber Voit bestätigt vollständig alle Beobachtungen Mialhe's und hebt besonders als weitere Ursachen der Quecksilberchloridbildung im Körper hervor: die schon von Schönbein beobachtete, von Voit bestätigte Ozonbildung beim Schütteln des reinen Quecksilbers mit Wasser, die sauerstoffübertragende Wirkung der Blutkörperchen und die große Verwandtschaft der Eiweißkörper zum Sublimat. Vgl. auch Kalomel (III, 786).

Darstellung. 1. Man sublimirt gleiche Theile trocknes schwefels. Quecksilberoxyd und abgeknistertes Kochsalz. Kunkel. Falls die Sublimation in einer Atmosphäre von Salzsäure geschieht, ist das Chlorid frei von Chlorür. Fleck (*J. pr. Chem.* 99, 247; *J. B.* 1866, 858). Daher löst Fleck 5 k Quecksilber in 6,25 k Schwefelsäure von 66° B. und sublimirt den durch vorsichtiges Abdampfen erhaltenen Rückstand von neutralem und saurem schwefels. Quecksilberoxydul und -Oxyd mit 4,5 k Kochsalz. — 2. Man verreibt und sublimirt 3 Th. Quecksilber mit 2 Kochsalz, 2 Salpeter und 4 calcinirtem Eisenvitriol. $Hg + 2NaCl + 2K.O.NO^2 + Fe^2O^3,2SO^3 = HgCl^2 + Na^2.O^2.SO^2 + K.^2O^2.SO^2 + NO^2 + Fe^2O^3$. Bei diesem alten holländischen Verfahren wird die Untersalpetersäure in wasserhaltenden Vorlagen verdichtet, um dann als sogenanntes *Sublimatwasser* zur Darstellung von Quecksilberoxyd zu dienen. — Oder man verwendet 10 Th. Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein, 11 Vitriolöl und 3 Wasser. So erhält man 12,25 Th. Sublimat. Geiger (*Berl. Jahrb.* 1820, 346). $Hg + 2NaCl + MnO^2 + 2H^2.O^2.SO^2 = HgCl^2 + Na^2.O^2.SO^2 + Mn.O^2.SO^2 + 2H^2O$. Schon Fourcroy schlug dieses Verfahren vor. — Auch kann man salpeters. Quecksilberoxydul mit Salzsäure bis zum Wiederauflösen des gefällten Kalomels erhitzen und krystallisiren lassen ($(Hg^2.O^2.[NO^2]^2 + 4HCl = 2HgCl^2 + 2H^2O + N^2O^4)$), Quecksilberoxyd in kochender Salzsäure, oder metallisches Quecksilber in Salpetersalzsäure lösen. Wagner (*Dingl.* 176, 139) zersetzt dreibasisch-schwefels. Quecksilberoxyd mit Salzsäure und benutzt die eingedampfte Mutterlauge wieder zum Lösen von Quecksilber, oder fällt schwefels. Quecksilberoxyd mit Barythydrat und zieht das Oxyd aus dem Niederschlage durch Salzsäure aus, oder löst Quecksilberoxyd in wässrigem Chlormagnesium. Wird hier alle Magnesia ausgeschieden? S. M. J. In England erhitzt man Quecksilber im Chlorgase.

Eigenschaften. Farblose oder weiße Krystalle des rhombischen Systems. Aus der weingeistigen Lösung fallen Krystalle, an denen das Prisma ∞P oben begrenzt ist durch die Pyramide P, das basische Pinakoid und das Brachydoma P$\breve{\infty}$. — Die durch Sublimation entstandenen Krystalle stellen sich dar als Combinationen des basischen Pinakoids mit den Makrodomen P$\bar{\infty}$ und 2 P$\bar{\infty}$ und

den Brachydomen $P\breve{\infty}$, $2\,P\breve{\infty}$, sowie dem Brachypinakoide $\infty P\breve{\infty}$. — $\infty P : \infty P = {}^*71^\circ55'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) $= {}^*86^\circ12'$; $2\,P\breve{\infty}$ (oben) $= 50^\circ10'$; $P\breve{\infty} : 2\,P\breve{\infty} = 161^\circ59'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= 68^\circ20'$; $2\,P\bar{\infty} : 2\,P\bar{\infty}$ (oben) $= 37^\circ30'$; $\infty P : P\breve{\infty} = 115^\circ23'$; $P\bar{\infty} : P\breve{\infty} = 112^\circ34$; $P : P\breve{\infty} = 151^\circ13'$; $P : P\bar{\infty} = 134^\circ49'$; $P : 0P = 118^\circ47'$. MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 118). Spaltbar nach $0P$ und $P\breve{\infty}$. BROOKE. Die beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind platte, 4-seitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen. Die im Handel vorkommenden, durch Sublimation gewonnenen durchscheinenden Kuchen zeigen grobkörnigen Bruch. — Spec. Gew. 5,4032 KARSTEN, 5,420 BOULLAY, 5,320 SCHIFF. Schmilzt in der Hitze, kocht und verdampft dann etwas leichter als Kalomel. Dampfdichte 9,8 MITSCHERLICH. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY, bei gewöhnlicher Temperatur weder für sich noch aus conc. Lösungen. RIEGEL (*Arch. Pharm.* [2] 61, 294; *J. B.* 1847 und 1848, 332). Schmeckt scharf metallisch, sehr giftig. — Löst sich in 18,5 Th. Wasser von 14°, J. DAVY, in 2 bis 3 Th. kochendem. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 4,3 MULDER, 100 Th. Wasser lösen nach POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 463):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
	5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,30	37,05	53,96	Th. Sublimat.

Die wässrige Lösung röthet Lackmus. v. BONSDORFF. Quecksilberchlorid löst sich in 3 Th. Weingeist, in 4 Th. Aether, auch reichlich in flüchtigen Oelen.

Zersetzungen. 1. Seine wässrige Lösung setzt im Sonnenlichte etwas Kalomel ab und läßt Sauerstoff und Salzsäure frei werden. BOULLAY (*A. Gehl.* 2, 92), J. DAVY. Der Lösung zugefügte Salzsäure oder Salmiak verhindern diese Zersetzung. J. DAVY. — 2. Phosphordampf, über erhitztes Chlorquecksilber geleitet, liefert Phosphorchlorür und Quecksilber. H. DAVY. Phosphor mit der wässrigen Lösung erwärmt, bildet Phosphorquecksilber, Phosphorsäure und Salzsäure. BOULLAY. Aus der Lösung in Aether fällt Phosphor Kalomel, kein metallisches Quecksilber. FENGLER (*Repert.* 9, 259). — 3. Unterphosphorige Säure fällt aus der überschüssigen wässrigen Lösung des Sublimats Kalomel, aus der nicht überschüssigen metallisches Quecksilber. H. ROSE (*Pogg.* 9, 375). — Phosphorige Säure scheidet nur Kalomel aus. Die Abscheidung ist vollständig; sie erfolgt erst nach einiger Zeit und wird durch geringes Erwärmen sehr beschleunigt, ebenso durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Erhitzt man mit überschüssiger phosphoriger Säure bis zum Kochen, so wird das abgeschiedene Chlorür grau, doch nur bei Gegenwart von freien Säuren zu Metall reducirt. H. ROSE (*Traité d. Chim. anal. Paris*, 1862, 2, 282). 4. Phosphorwasserstoffgas, über schwach erhitztes Quecksilberchlorid geleitet, giebt unter heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein pomeranzengelbes Sublimat von Phosphorquecksilber, welches bei raschem Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt. Aus der wässrigen Lösung fällt Phosphorwasserstoffgas gelbes Chlorphosphorquecksilber (III, 797). H. ROSE. — 5. Bei Erhitzen von Sublimat mit Schwefel entstehen Chlorschwefel und Schwefelquecksilber. Hierbei kann eine heftige Explosion erfolgen. PROUST (*Gilb.* 25, 175). — 6. Schweflige Säure fällt aus der wässrigen Lösung, besonders in der Wärme, Kalomel und metallisches Quecksilber. Das Gemisch trübt sich in der Kälte erst in 24 Stunden, beim Erhitzen setzt es sogleich Kalomel ab, (vgl. Kalomel [III, 784]). Das Gemisch aus schwefliger Säure und Sublimatlösung ist durch überschüssige Alkalien nicht fällbar. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273). Schwefligs. Ammoniak ist auf Sublimatlösung [in der Kälte?] ohne Wirkung, H. ROSE (*Pogg.* 33, 240); beim Kochen fällt es rasch glänzende Blättchen, (von schwefligs. Ammoniumoxyd mit Quecksilberchlorid, PÉAN DE SAINT-GILLES), welche bei längerem Erhitzen

mit überschüssigem schwefligs. Ammoniak grau, dann zu schwarzem metallischem Quecksilber werden; dieses vereinigt sich beim Erwärmen mit Salzsäure zu Kugeln. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 81). Schwefligs. Alkalien sind in der Kälte ohne reducirende Wirkung, aber bilden Doppelsalze, welche Quecksilberoxyd und Alkali halten. Selbst beim Kochen tritt nur selten Reduction zu Chlorür, nie solche zu Metall ein. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 83; *J. B.* 1852, 415). — 7. Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung schwarzes Schwefelquecksilber, ungenügender fällt gelbes, bald weiß werdendes Quecksilbersulfochlorid. H. ROSE. Entsprechend wirken Schwefelwasserstoffalkalimetalle. — Ueber die Einwirkung von Jod s. Chlorjodquecksilber (III, 801).

8. Viele Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer, entziehen auf trocknem Wege dem Quecksilberchlorid die Hälfte des Chlors oder alles und scheiden Kalomel oder Quecksilber ab, welches oft mit dem Ueberschuß des andern Metalls ein Amalgam bildet. Arsen liefert Arsenchlorür und ein braunes Sublimat, s. Chlorarsenquecksilber. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549). 3 Th. Antimon mit 1 Th. Quecksilberchlorid gut gemengt und in einem Glase zusammengestampft, werden in 1/2 Stunde heiß und flüssig, OLAUS BORRICHIUS; sie geben beim Erhitzen Antimonchlorür und Quecksilber, wovon leicht ein Theil in feinen Kügelchen mit der Spießglanzbutter übergeht. Etwa beigemengtes Arsen geht in Verbindung mit Kalomel als braunes Pulver über, welches sich aus der flüssig erhaltenen Spießglanzbutter allmählich zu Boden setzt. CAPITAINE. Aluminium zersetzt den Quecksilberchloriddampf unter Wärmeentwicklung. COSSA (*Zeitschr. Chem.* 1870, 443; *J. B.* 1870, 317). Zinn erzeugt Zinnchlorid und einen grauen Rückstand von Zinnchlorür und Kalomel. CAPITAINE. Silber entzieht die Hälfte des Chlors, so daß Kalomel sublimirt und Chlorsilber bleibt. — Aus der wässrigen Sublimatlösung schlagen Zink, Kadmium, Arsen und Nickel das Quecksilber schnell und vollständig nieder, Eisen langsamer, Wismuth, Blei und Kupfer noch langsamer, Antimon gar nicht; durch die meisten Metalle wird neben dem Quecksilber Kalomel gefällt, aber durch Zink, welches sich ganz verquickt, durch Kadmium, welches schöne Nadeln von Amalgam bildet, und durch Eisen wird bloß Quecksilber niedergeschlagen. FISCHER (*Pogg.* 9, 258). — Das Kupfer fällt aus mit Sublimat gesättigtem Wasser ein Gemenge von Kalomel und Kupferoxyd [?], und bedeckt sich mit einer fest anhängenden schwarzen Schicht; Salzsäure gibt damit eine grüne Lösung, in welcher etwas Kalomel schwimmt, und auf dem Kupfer bleibt reines Quecksilber; ist die Sublimatlösung mit Salzsäure gemischt, so setzt sich neben Quecksilber nur wenig Kupferoxyd auf das Kupfer ab, so daß es beim Reiben sogleich verquickt erscheint. Die weingeistige und ätherische Lösung des Sublimats verhält sich der wässrigen ähnlich. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 107). — Auch CAUCAL (*J. Chim. méd.* 5, 358) erhielt mit der wässrigen Lösung neben Quecksilber Flocken von Kalomel. (Bei längerer Einwirkung geht das Kupferchlorid in Chlorür über.) — In einer mit Salzsäure versetzten Lösung von 1 Th. Sublimat in 1000 Th. Wasser bedeckt sich das Kupfer sogleich mit weißer Metallhaut; bei 50000 Wasser wirkt das Kupfer ohne Salzsäurezusatz in der Kälte nicht ein, färbt sich beim Kochen goldgelb, und beim Kochen unter Salzsäurezusatz grau, durch Quecksilberkügelchen. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 249). — Durch Eintauchen in sehr verdünnte Sublimatlösung nicht allzustark verquicktes Kupferblech verliert beim Liegen an der Luft in 12 Stunden den metallischen Ueberzug. A. VOGEL d. J. (*N. Repert. Pharm.* 7, 481; *J. B.* 1859, 223.) Vgl. Kupferamalgam. — Silber fällt aus der Lösung Quecksilberchlorür unter Bildung von Chlorsilber. A VOGEL. Das Chlorsilber ist das schwarze, silberreichere. WETZLAR (*Schw.* 52, 475). — 9. Arsenwasserstoffgas, durch Aetzsublimatlösung geleitet, fällt braungelbes $AsHg^3Cl^3$. H. ROSE. – 10. Viele Schwefelmetalle mit der wässrigen Lösung gekocht, schlagen, indem sie sich in Chlormetall verwandeln, dasselbe Quecksilbersulfochlorid nieder wie ungenügender Schwefelwasserstoff. So verhalten sich frisch gefälltes Schwefelzink, -Kadmium,

-Blei, -Eisen, Zinnsulfür, Antimonsulfid und Kupfersulfid. Die auf trocknem Wege dargestellten und die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle wirken äußerst langsam auf wässrigen Sublimat; Zinkblende und Grauspießglanzerz nicht merklich. Pagenstecher (*Repert.* 62, 25; 73, 1). Die Zersetzung des Quecksilberchlorids mit Schwefelarsen auf trocknem Wege s. bei Quecksilbersulfochlorid (III, 800 oben).

11. Kleine Mengen von Zinnchlorür fällen aus Sublimatlösung Kalomel, größere scheiden Quecksilber als schwarzes Pulver aus. Zugleich entstehen weiße Flocken von Zinnoxyd (durch Luftzutritt). A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 79). Auch aus der weingeistigen Lösung fällt Zinnchlorür Kalomel. Winckler (*Repert.* 35, 123). — In Salzsäure gelöstes Kupferchlorür fällt nach Proust Kalomel; Gmelin erhielt einen Niederschlag von Kupferchlorür, leicht in Salzsäure löslich; auch arsenige Säure fällt kein Kalomel. — 12. Beim Erhitzen des trocknen Quecksilberchlorids mit ätzenden (oder kohlens.) fixen Alkalien erhält man Sauerstoff (und Kohlensäure), sublimirtes Quecksilber und Chloralkalimetall. — Die wässrige Lösung giebt mit Ammoniak einen weißen Niederschlag von Mercuriammoniumchlorid, mit fixen Alkalien, auch mit den alkalischen Erden, wenn sie im Ueberschuß einwirken, einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, und wenn ihre Menge ungenügend ist, einen rothbraunen von Quecksilberoxychlorid. Bei Gegenwart von Chloralkalimetallen kann die Sublimatlösung durch Natron alkalisch gemacht werden, ohne daß Fällung erfolgt. Voit. Vgl. Quecksilberoxychlorid (III, 795). In sehr verdünnter (0,1-procentiger) Sublimatlösung bringt Kalkwasser nur eine leichte Opalisirung hervor. Buttlerow (*Chem. Centr.* 1857, 388). Ueber die Einwirkung von Magnesia s. 13. Die Gegenwart verschiedener organischer Stoffe in der Sublimatlösung erschwert die Fällung und ändert die Farbe des Niederschlags. Bei Gegenwart von conc. Essigsäure wird die Sublimatlösung durch überschüssiges Kali nur langsam weiß getrübt, und behält Quecksilber gelöst. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 29, 277). — In einer Sublimatlösung, welche viel Zucker oder Gummi hält, erzeugt Kalkwasser keinen Niederschlag. A. Vogel (*N. Tr.* 3, 2, 559), Sterler (*Repert.* 3, 105); oder erst nach längerer Zeit einen gelblichen, der sich allmählich schwärzt. Flashof (*N. Tr.* 4, 2, 453). Buchner (*Repert.* 3, 106).

13. Quecksilberchloridlösung wird beim Vermischen mit der äquivalenten Menge halbgesättigt-kohlens. Natrons weißlich opalisirend, röthet sich dann und scheidet dunkel-carmoisinrothes Quecksilberoxychlorid ab, auf dem sich die weiße (ammoniakhaltige? Kr.) Trübung absetzt. Dabei entweicht Kohlensäure; aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen noch Oxychlorid, doch bleibt ein Theil des Quecksilbers gelöst, um so mehr, je größeren Ueberschuß an halbgesättigt-kohlens. Salz man anwandte. Biltz (*Arch. Pharm.* [2] 140, 202; *J. B.* 1870, 982). Aehnliches beobachteten schon Rose, Schindler, Winckler (*Repert.* 36, 250). — Eine Ausscheidung von Oxychlorid, nicht aber von Oxyd bewirken, selbst wenn sie im Ueberschuß angewandt werden: gesättigt-kohlens. Alkalien, $^2/_3$-gesättigt-kohlens. Natron, einfach- und zweifach borsaure Alkalien, die bors. Salze der alkalischen Erden, Magnesia, Magnesiahydrat, basisch-kohlens. Magnesia, neutrale kohlens. Magnesia. Ob Silberoxyd und kohlens. Silberoxyd Oxychlorid oder Oxyd abscheiden, erscheint zweifelhaft. H. Rose (*Pogg.* 96, 550; *J. B.* 1855, 330). Bei Anwendung von gesättigt-kohlens. Natron bleibt wegen Bildung von halbgesättigtem Salz ein Theil des Quecksilbers als kohlens. Oxyd gelöst. Biltz. Nach Geiger (*Mag. Pharm.* 17, 65) fällt Magnesia Oxyd; überschüssige kohlens. Magnesia giebt einen rothgelben, Geiger, rothbraunen Niederschlag, so auch Magnesia, und das Filtrat ist fast quecksilberfrei. List. Bei Gegenwart von überschüssigem Chloralkalimetall bringt Magnesia keine Fällung hervor. Mialhe (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, 178).

14. Viele organische Verbindungen schlagen aus der wässrigen Lö-

sung, besonders bei Einwirkung des Lichtes oder der Wärme, entweder metallisches Quecksilber oder Kalomel nieder. — Ameisens. Kali fällt bei 50 bis 80° Kalomel, bei anhaltendem Kochen Quecksilber. v. BONSDORFF (*Pogg.* 33, 80). Ameisens. Natron fällt bei [kürzerem ?] Kochen höchst fein vertheiltes Kalomel, kein Metall. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 3, 142), WINCKLER (*Jahrb. pr. Pharm.* 6, 250). Gegenwart von Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium und selbst von Essigsäure verhindert theilweise die Reduction des Sublimats durch ameisens. Alkalien. H. ROSE (*Pogg.* 106, 500; *J. B.* 1859, 223). — Gesättigt-weins. Kali und Brechweinstein fällen auch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur Kalomel, beim Erwärmen jedoch mehr. BRANDES (*Ann. Pharm.* 11, 88). — Die Lösung des Sublimats in wässrigem Weingeist (nicht die in absolutem Weingeist oder in Aether) setzt im Sonnenlichte Kalomel ab. Unter Terpentinöl bleibt der Sublimat im Lichte unverändert. J. DAVY (*Phil. Trans.* 1822, 357; *N. Tr.* 10, 1, 188). Schon BOULLAY (*A. Gehl.* 2, 101) erhielt Kalomel mit wässrigem Weingeist. — Die Lösung des Sublimats in Wässern, die von ätherischen Oelen oder von Pflanzen abdestillirt sind, setzt im Lichte Kalomel ab. BOULLAY. Zucker fällt beim Kochen aus der Sublimatlösung Kalomel. A. VOGEL. — Die wässrige Lösung von 1 Th. Sublimat in 160 Th. Gummischleim trübt sich in einigen Stunden und gibt in 6 Tagen wenig grauen Bodensatz, der sich mit Ammoniak schwärzt; eben so verhält sich der Sublimat mit dem Eibischabsud. 1 Th. Sublimat, in 100 Th. Sassaparilldecoct gelöst, giebt sogleich eine starke braune Trübung und nach 24 Stunden ist der meiste Sublimat gefällt. Der Niederschlag schwärzt sich mit Ammoniak. Aehnlich verhält sich der Sublimat mit einer Lösung von *Succus Liquiritiae* oder von *Extractum Trifolii fibrini*, nur bleibt viel mehr Sublimat gelöst. — Glüht man gelinde ein Gemenge von Sublimat mit feuchter Kohle, oder mit Kohle und Citronenöl, oder mit Citronenöl für sich, oder mit Zucker, oder mit Brod, so erhält man unter Salzsäureentwicklung metallisches Quecksilber. Trockne Kohle reducirt das Quecksilber nicht, auch nicht wenn man Wasserstoff darüber leitet. NEVINS (*Phil. Mag. J.* 13, 431).

15. Erhitztes Vitriolöl zersetzt das Quecksilberchlorid nicht. J. DAVY. Es kann, ohne daß sich eine Spur Salzsäure entwickelt, aus der kochenden Schwefelsäure unzersetzt verflüchtigt werden. H. ROSE. Nach A. VOGEL (*Schw.* 32, 62) und MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 183) findet geringe Zersetzung statt. — Es löst sich unzersetzt in 630 Th. Vitriolöl und in mehr als 500 Th. heißer Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. J. DAVY. Auch Salpetersäure zersetzt nicht. Es löst sich leichter in Salzsäure als in Wasser. H. ROSE.

			BRAAMC. u. SIQUEIRA.	PROUST.	ZABOADA.	STROMEYER.	H. ROSE.	CHENEVIX.
Hg	200	73,8	74,35	74,48	74,5	74,6	75,6	76
2Cl	71	26,2	24,55	25,52	25,5	25,4	24,4	24
$HgCl^2$	271	100,0	98,90	100,00	100,0	100,0	100,0	100

C. *Quecksilberoxychlorid.* — *Bildung.* 1. Beim Einwirken von wässriger oder weingeistiger Chloridlösung auf das gelbe oder rothe Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze, und zwar bilden sich in der Hitze, gleichgültig, ob rothes oder gelbes Oxyd, ob wässrige oder weingeistige Chloridlösung angewandt wird, stets die beiden Oxychloride e, α und g. In der Kälte ist der Vorgang ein anderer, je nachdem rothes oder gelbes Oxyd angewandt wird. Das gelbe wird immer zu d, β, das rothe bei überschüssiger wässriger oder weingeistiger Chloridlösung immer zu e, α. Ist das rothe Oxyd überschüssig, so ist die Wirkung der weingeistigen Lösung eine sehr langsame (vgl. e, α), wässriges Chlorid erzeugt in diesem Falle schnell die Verbindung a, α, $\beta\beta$. Auch Reibung ist in einem besonderen Falle von Einfluß. Siehe c. ROUCHER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 353; *J. B.* 1849, 283). — 2. Beim Erwärmen eines

Gemenges von trocknem Chlorid und Oxyd. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 370). — 3. Beim Fällen des Quecksilberchlorids durch unzureichendes Kali oder Natron, GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 42), durch gesättigt- oder halbgesättigt-kohlens. Kali oder Natron, SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 16, 662), MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 372), oder durch kohlens. Kalk, PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 7, 130), und zwar ist bei Anwendung von kohlens. Alkalien die Wirkung verschieden, je nachdem man die alkalische Lösung in die Chloridlösung gießt, (s. e, α, β u. γ), oder umgekehrt (s. c, β u. d, γ) verfährt, auch abhängig von der relativen Menge der beiden Lösungen, der Temperatur und von mechanischen Verhältnissen (Reibung, s. e, α). MILLON. — 4. Durch Behandeln mit kochendem Wasser werden mehrere Oxychloride so zersetzt, daß entweder die Lösung beim Erkalten andere Oxychloride (s. c, γ) absetzt, oder der Rückstand andere Oxychloride (s. c, β) enthält. MILLON. ROUCHER. — 5. Durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA leiteten Chlor durch in erhitztem Wasser vertheiltes Oxyd, GMELIN erwärmte das trockne Oxyd gelinde im Chlorstrom, wobei Sauerstoff entwich. S. auch e, α (3). — 6. Beim Fällen des Quecksilberchlorids mit wässrigem Chlorkalk. — 7. Quecksilber verwandelt sich sowohl in gasförmiger, als in wässriger unterchloriger Säure ohne Gasentwicklung in ein Oxychlorid. — Die nach (1) gebildeten Oxychloride scheiden mit Kali rothes Oxyd ab, wenn letzteres zur Darstellung angewandt wurde, gelbes, wenn man sie mit gelbem Oxyd darstellte. Doch halten die durch Lösung bereiteten immer gelbes Oxyd, selbst wenn man vom rothen ausging. Die nach (3) gebildeten halten gewöhnlich gelbes, nur das durch Reiben bereitete Oxychlorid e, α, das durch Kochen dargestellte c, β, und merkwürdiger Weise auch das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete c, β scheiden mit Kali rothes Oxyd ab.

a. 6HgO, $HgCl^2$. — *α. Braun.* — *αα. Wasserfrei.* Man behandelt in der Kälte 19 g rothes Quecksilberoxyd mit 30 bis 40 cbcm bei 15° gesättigter Quecksilberchloridlösung, welche mehrmals zu decantiren und zu erneuern sind. Es scheint, daß weder die Conc. der Flüssigkeit, noch die Temp., wenn sie nur unter 70 bis 80° bleibt, die Bildung dieser Verbindung erheblich beeinfluße, nur die Menge Flüssigkeit, welche im ersten Augenblick mit dem Oxyd in Berührung kommt, scheint die Natur des Endproducts zu bedingen. Erneuert man die Chloridlösung, so setzt sich die Wirkung in der einmal eingeschlagenen Richtung fort. Gewöhnlich mit dunkelbraunen Blättern gemengt erhält man die Verbindung immer bei nicht sehr überschüssiger Chloridlösung oder nicht sehr überschüssigem Oxyd, auch wenn man rothes, nicht vollständig in $\beta\beta$ verwandeltes Oxyd in der Chloridlösung 24 Stunden läßt, oft auch bei der Darstellung von $\beta\beta$ bei über 18 bis 20° oder mittelst saurer Flüssigkeit. — Hellbraune Blätter. Kali scheidet rothes Oxyd ab. ROUCHER. — *ββ. Gewässert.* — Ueberschüssiges rothes Quecksilberoxyd (etwa 1 Th. Oxyd auf 2 bis 3 Th. der bei 15° gesättigten Chloridlösung) nimmt in Berührung mit der Lösung des Quecksilberchlorids bedeutend an Volum zu, wird flockig heller, fast hellgelb und setzt sich schwierig ab. Bei häufigem Erneuern der Flüssigkeit und Schütteln erhält man zuletzt ein sehr feines canariengelbes Pulver, aus mikroskopischen, sehr schmalen und verlängerten rhombischen Blättchen bestehend. Im Vacuum neben Vitriolöl mehrere Monate getrocknet, beginnt es bei 120° Wasser zu verlieren, giebt es jedoch erst bei 130° langsam aber vollständig ab. In höherer Temperatur entweicht Chlorid und Oxyd bleibt. Kaltes Wasser verändert nicht, Kali scheidet rothes Oxyd ab. ROUCHER.

β. Gelb. — Das gelbe Oxyd verändert sein Aussehen selbst bei einer langen Berührung mit der bei 15° gesättigten Chloridlösung nicht. Nach mehrmaliger Behandlung mit erneuerter Lösung hat das Product die Zusammensetzung β. Bei mehrmonatlicher Berührung bildet sich d (III, 794). — Hält gelbes Oxyd. ROUCHER.

Wasserfrei.			Roucher (Mittel). Braun.	Gelb.	Gewässert.			Roucher (Mittel).
7 Hg	1400	89,35	88,89		7 Hg	1400	88,35	87,65
2 Cl	71	4,52	4,65	4,32	2 Cl	71	4,47	4,30
6 O	96	6,13	6,12		6 O	96	6,05	6,22
$6HgO,HgCl^2$	1567	100,00	99,46		H^2O	18	1,13	1,11
					$6HgO,HgCl^2,H^2O$	1585	100,00	99,28

b. $5HgO, HgCl^2$. — Uebergießt man rothes Quecksilberoxyd mit kalter, bei 15° gesättigter Chloridlösung ohne zu schütteln, so wirkt letztere erst allmählich auf das Oxyd ein. Die oberste Schicht besteht nach einem oder zwei Monaten aus schwarzem Oxychlorid e, dann folgt eine dünne Schicht der hellbraunen Verbindung c, dann Verbindung b als dunkelbraune, fast schwarze Masse von goldnem Reflex, spaltbar in senkrechten Schichten; hierauf eine hellgelbe Schicht, wahrscheinlich von a, *ββ*; zu unterst findet sich noch unverändertes Oxyd. Verbindung b kann nur auf diese Weise erhalten werden. Sie giebt mit Kali rothes Oxyd und hält im Mittel 5,58 Proc. Chlor (Rechn. 5,26), ist aber schwierig ganz rein zu erhalten. Roucher.

c. $4HgO, HgCl^2$. — *α. Schwarz.* — Man verreibt sorgfältig 25 bis 30 g rothes Oxyd mit 15 bis 20 cbcm kalter bei 15° gesättigter Chloridlösung unter häufiger Erneuerung letzterer. Das rothe Oxyd wird dabei zuerst flockig, dann gelb, olivenfarbig, zuletzt vollständig matt schwarz. Letztere Färbung tritt bei 10- bis 12-maliger Erneuerung der Chloridlösung ein, dann ist weitere Erneuerung ohne Einfluß. Noch mit unverändertem Oxyd oder mit dem gelben Körper gemengt verwandelt die Verbindung sich schnell in braune Blättchen. Dabei ist die Chloridlösung besonders anfangs häufig zu wechseln und das Endproduct schnell mit Weingeist zu waschen. Roucher. Auch das von Thaulow (*J. pr. Chem.* 31, 370) durch gelindes Erwärmen von 4 At. Quecksilberoxyd und 1 Th. Chlorid oder durch Aussetzen des Gemenges an die Luft erhaltene dunkelbraune krystallische Pulver ist vielleicht diese Verbindung. Thaulow fand darin 88,79 Proc. Hg, 7,68 Cl (Rechn. s. u.). — Aeußerst kleine, schwarze, undurchsichtige Krystalle (fast amorph, Roucher). Hält hartnäckig 0,2 bis 0,3 Proc. Wasser zurück, welcher erst bei 110 bis 114° entweichen. Kaltes Wasser scheint die reine Verbindung nicht zu zersetzen. Viel kochendes zersetzt vollständig unter Abscheidung von rothem Oxyd; die Lösung setzt beim Erkalten reichliche hellbraune Blättchen von c, *γ* ab. Die Mutterlauge scheidet beim Abdampfen schwarze Krystalle von e, *α* aus, und zwar indem sich als Zwischenglied Verbindung $HgO,2HgCl^2$ bildet: $2(HgO,2HgCl^2) + 3(4HgO,HgCl^2) = 7(2HgO,HgCl^2)$. Kali zersetzt c, *α* unter Abscheidung von rothem Oxyd. Roucher.

β. Braun. — 1. Gießt man 1 Maß bei 15° gesättigter Chloridlösung in 2 bis 6 Maß kalt gesättigte Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali, so erscheint anfangs kein Niederschlag. Nach einiger Zeit entwickelt sich Kohlensäure, es bilden sich an der Oberfläche braune krystallische Krusten von *β*. — 2. Man läßt das nach (1) dargestellte Gemisch mehrere Stunden stehen und erhitzt dann zum Kochen. — 3. Man kocht die Mutterlaugen von d, *α* (2); d, *γ*; e, *α* (4); e, *β* oder e, *γ*. Millon. — 4. Versetzt man eine Sublimatlösung mit Kochsalz und hierauf mit gesättigt- oder halbgesättigt-kohlens. Kali oder Natron, so bilden sich nach vorausgegangener weißer Trübung braune Krystalle. Man kann zwar diese Krystallbildung durch Erhitzen beschleunigen, über 40° mischt sich aber freies Oxyd in veränderlichen Mengen bei, der Niederschlag erscheint dann roth und glimmerartig. Soubeiran. — 5. Man schüttelt eine Stunde lang 10 g rothes Oxyd mit 60 bis 80 cbcm der bei 15° gesättigten Chloridlösung; das Oxyd bräunt sich und ist in weniger als 24 Stunden in eine dunkelbraune krystallische Masse verwandelt. Roucher. — Dunkelbraune, gelb durchscheinende rhombische Blättchen. Wasserfrei. Kaltes oder kochendes Wasser zersetzt nicht, auch kaltes kohlens. Kali nicht; bei langem Kochen damit verwandelt das Salz sich in Pseudomorphosen von rothem Oxyd, kaltes Kali hat dieselbe Wirkung. Millon.

γ. Bräunlich golden. — Die krystallischen Oxychloride $2HgO, HgCl^2$ und $3HgO,HgCl^2$ lösen sich theilweise in siedendem Wasser; diese Lösungen setzen beim Erkalten glänzende, musivgoldähnliche Blättchen ab. Kali scheidet aus ihnen gelbes Oxyd. Unter dem Mikroskop beobachtet man, wie hierbei die Krystallblättchen zu feinem Pulver zerfallen. Millon.

δ. Amorph. — Die amorphen Oxychloride $2HgO, HgCl^2$ und $3HgO, HgCl^2$

werden durch kochendes Wasser zersetzt und lassen dabei einen amorphen Rückstand von δ. Giebt mit Kali gelbes Oxyd. Millon.

			Roucher.	Millon.			Soubeiran.	Roucher.	Millon.	
	c.		(Mittel)	β(1)	β(2)	β(3)	β(4)	β(5)	(γ)	δ
5 Hg	1000	88,11				87,77	87,50			
2 Cl	71	6,26	6,10	6,78	6,32	6,79	7,12		6,85	6,31
4 O	64	5,63	5,51	5,81		5,79		5,65	5,70	5,55
$4HgO,HgCl^2$	1135	100,00				100,35				

d. $3HgO\ HgCl^2$. — α. *Ziegelroth, amorph.* — 1. Man fällt Sublimatlösung durch unzureichendes Kali oder Natron und kocht das Ganze einige Zeit. Grouvelle (*Ann. Chim. Phys.* 17, 42). Voit (*Ann. Pharm.* 104, 351; *J. B.* 1857, 251) versetzt die Sublimatlösung mit Kochsalzlösung und fällt mit Natron. Bei Gegenwart von viel Kochsalz bleibt die Sublimatlösung, selbst nach Zusatz von Natron bis zur alkalischen Reaction noch klar; sehr viel Natron giebt dann einen weißen, schnell gelbroth werdenden Niederschlag von f, keinen rothbraunen. Voit. — 2. Man versetzt sehr überschüssige kochende Chloridlösung tropfenweise mit gesättigt-kohlens. Natron. Tropft man kalte gesättigte Chloridlösung in die conc. Lösung des geglühten (von überschüssiger Kohlensäure ganz freien) gesättigt-kohlens. Natrons, so bildet sich gelbes Oxyd. Hält das gesättigt-kohlens. Natron halbgesättigtes beigemengt, so erhält man einen rothen Niederschlag. Millon. — Amorph, nach (1) rothbraun, nach (2) dunkel ziegelroth, sehr voluminös; giebt mit Kali gelbes Oxyd. Millon.

β. *Citrongelb, amorph.* — 1. Beim Kochen des gelben Oxyds mit bei 15° gesättigter Chloridlösung bildet sich hauptsächlich e, α gewöhnlich mit wenig schmutzig weißem, nicht näher untersuchtem Körper gemengt. Bei nicht hinreichendem Kochen bilden sich wenig lebhaft citrongelbe Flocken d, β, leicht durch Schlämmen abzutrennen. — 2. Gelbes Oxyd, mehrere Wochen mit der kalten Chloridlösung in Berührung, verwandelt sich in d, β. — 3. Beim Behandeln des rothen Oxyds mit weingeistiger Chloridlösung in der Kälte erhält man schließlich e, α mit etwas d, β vermischt. — 4. 3 At. gelbes Oxyd, nach (3) behandelt, nehmen 1 At. Chlorid auf, ohne sich äußerlich zu verändern. — Giebt mit Kali gelbes Oxyd. Roucher.

γ. *Krystallisch.* — Man gießt die bei 15° gesättigte Chloridlösung in das gleiche Volum einer kalt gesättigten Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali. Allmählich erfüllt sich die Flüssigkeit mit prächtigen goldglänzenden Blättchen. Letztere werden in der Mutterlauge nach und nach bräunlich, musivgoldähnlich, mit wässriger Chloridlösung behandelt roth, in halbgesättigt-kohlens. Kali lösen sie sich, mit Wasser werden sie grau oder braun, behalten aber ihren Glanz. Mit kaltem Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, halten sie noch 0,2 bis 0,3 Proc. Wasser. Sie geben mit Kali gelbes amorphes Oxyd. Millon.

			Millon.	Voit.	Roucher.			Millon.
	d.		α(2)	α(1)	β(1)	β(2)	β(4)	γ (Mittel).
4 Hg	800	87,06	86,52	86,29				87,15
2 Cl	71	7,71	7,58	7,13	8,37	7,49	7,80	7,80
3 O	48	5,23	5,34					5,21
$3HgO,HgCl^2$	919	100,00	99,34					100,16

e. $2HgO, HgCl^2$. — α *Schwarz.* 1. Man kocht rothes Quecksilberoxyd mit wässriger (überschüssiger, Roucher) Chloridlösung. Donovan. Grouvelle. Kühn kocht 1 Th. feingepulvertes Oxyd mit der Lösung von 1 Th. Chlorid bis nach etwa 1/2 Stunde das Oxyd schwarz geworden. Kocht man 1 Th. Oxyd mit 4 Th. in Wasser gelöstem Chlorid, so schäumt die Flüssigkeit stark, und das Oxyd verändert selbst in 2 Stunden wenig seine Farbe. Kühn (*Schw.* 61, 242). Phillips (*Phil. Mag. Ann.* 7, 130) kocht 3 At. gelbes Oxyd mit der Lösung von 1 At. Sublimat, wobei fast alles Chlorid an das Oxyd tritt, und entfernt beigemengtes Oxyd durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure. — 2. Man behandelt in der Kälte 1 g rothes Oxyd mit 25 c. cm der bei 15° gesättigten Chloridlösung. In 24 Stunden ist dann alles Oxyd in schwarze Blättchen verwandelt. Die Lösung hält wenig $HgO,2HgCl^2$. Schneller erfolgt die Umwandlung beim Kochen. Die weingeistige Chloridlösung wirkt selbst beim Kochen langsam auf das rothe Oxyd unter Bildung von e, α und (wahrscheinlich) von g; in der

Kälte bildet sich bei überschüssiger Chloridlösung nach langer Zeit dieselbe Verbindung, bei überschüssigem Oxyd sehr langsam Verbindung g, jedoch mit mehreren nicht untersuchten Körpern untrennbar vermischt. Das gelbe Oxyd wird ebenfalls beim Kochen mit weingeistiger Chloridlösung zu e, *α*. ROUCHER. — 3. Man mengt Chlorhydrat in der Kälte mit Quecksilberoxyd, welches sich unter Entwicklung unterchloriger Säure in schwarze glänzende Flitter verwandelt. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 370). — 4. Man gießt 1 Vol. der kalt gesättigten wässrigen Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali in 3 Vol. der bei 15° gesättigten Chloridlösung, rührt stark mit einem Glasstabe um, wobei sich schwarze Striche an der Glaswand bilden, gießt das Gemisch aus, macht in demselben Glase eine neue Mischung in den angegebenen Verhältnissen und rührt stark um. Der schwere, gagatschwarze krystallische Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen. MILLON. — Giebt neben Schwefelsäure getrocknet gar kein Wasser bei höherer Temperatur. Kali scheidet rothes Oxyd ab. MILLON.

β. Ziegelroth. — Man fügt 1 Vol. der kalt gesättigten Lösung von halbgesättigt-kohlens. Kali zu 6, 8 oder 10 Vol. der bei 15° gesättigten Chloridlösung, trennt den Niederschlag schnell von der Mutterlauge, wäscht wenig und schnell, trocknet neben Vitriolöl, dann bei 140°, wo die Verbindung noch 0,2 bis 0,3 Proc. Wasser verliert. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt rothe Blättchen ab, dann purpurfarbige, violette oder braune krystallische Krusten. — Hellziegelroth, amorph, flockig, giebt mit Kali gelbes Oxyd. MILLON.

γ. Roth, purpur oder violett. — Man verfährt wie bei *β*, wendet aber nur 3 bis 4 Vol. Chloridlösung an, und läßt den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Der anfangs lebhaft gelbe Niederschlag wird allmählich, besonders beim Schütteln, intensiv roth, purpur oder violett; bald erscheint er amorph, bald krystallisch, immer ist er schwer, hält neben Schwefelsäure getrocknet, noch ein wenig Wasser, welches erst bei 140° entweicht, und giebt mit Kali gelbes Oxyd. MILLON.

			MILLON.	ROUCHER.	MILLON.		MILLON.	
	e.		*α*(4)	*α*(2)	*β*(Mittel)	*γ*(1)	*γ*(2)	*γ*(3)
3 Hg	600	85,36	85,40		85,03	85,24		
2 Cl	71	10,08	10,20	10,61	10,10	10,76		
2 O	32	4,56	4,57	4,75	4,38	4,54	4,45	4,48
$2HgO,HgCl^2$	703	100,00	100,17		99,51	100,54		

γ (1) war mit 4 Vol. Chloridlösung dargestellt, lebhaft roth, amorph; *γ* (2) mit 3 Vol. Chloridlösung und durch langes Schütteln erhalten, war tief violett, krystallisch; *γ* (3) war lebhaft roth, krystallisch, mittelst 3 Vol. Chloridlösung ohne Schütteln dargestellt und unmittelbar nach dem Uebergang der gelben Farbe in Roth filtrirt. MILLON.

f. $7HgO,4HgCl^2$. — Setzt man zu einer verdünnten Quecksilberchloridlösung, die deutlich sauer reagirt, tropfenweise eine verdünnte Natronlösung, so bleibt das Gemisch anfangs klar, bei wenig mehr Natron fängt es an zu opalisiren, und scheidet weiße Flocken ab, welche an der Luft gelblich und dann röthlich werden. Fährt man mit dem Natronzusatz fort, so gehen die weißen Flocken schnell in Gelblichroth, Rosa und Dunkelroth über. Erst jetzt ist die Flüssigkeit neutral. Den röthlichen Niederschlag kann man durch Zusatz von Kochsalzlösung leicht in den weißen verwandeln. Vergl. d, *α* (III, 794). Bei Gegenwart von viel Kochsalz entsteht auch durch viel Natron nur eine weiße Fällung. — Weiß, flockig, bei 100° getrocknet gelblich, dann kaum in Wasser löslich. VOIT.

Bei 100°.			VOIT.
11 Hg	2200	84,75	85,09
4 Cl	142	10,94	11,13
7 O	112	4,31	
$7HgO,4HgCl^2$	2454	100,00	

g. $HgO,2HgCl^2$. — Man kocht wässriges Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich oberhalb 60° ein Gemenge verschiedener Oxychloride ab, die davon decantirte Flüssigkeit setzt bei 50 bis 40° außer Krystallen

von Quecksilberchlorid, dünne isolirte monoklinische Nadeln ab, weniger durchsichtig und von anderer Krystallform als das Chlorid, unlöslich in absolutem Weingeist, dadurch von beigemengtem Chlorid zu trennen. Vergl. auch c,α. — Weiß mit einem Stich ins Strohgelbe. Giebt mit Kali gelbes Oxyd. — Gleichzeitig bilden sich zuweilen sehr leichte und stark perlglänzende Blättchen, die sich in allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme ihrer Mutterlauge verändern. Am wenigsten schnell wirkt absoluter Weingeist, welcher ihre Form zerstört und sie in $HgO,2HgCl^2$ verwandelt. Vielleicht halten daher jene Blättchen noch mehr Chlorid als g. Roucher (*Compt. rend.* 19, 773).

D. *Chlorsaures Quecksilberoxydul.* — Wässrige Chlorsäure löst Quecksilberoxydul anfangs und scheidet dann schwach metallisch schmeckende grünlichgelbe, in kochendem Wasser sehr wenig lösliche Körner ab, die auf Platin erhitzt unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Chlorid und Oxyd mit rother Flamme verpuffen. Vauquelin (*Ann. Chim.* 95, 103). Nach Wächter (*De Chloratibus*, Berlin 1843; *J. pr. Chem.* 30, 321) erhält man ein ähnliches unlösliches Salz durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Wasserbade und Ausziehen des krystallischen Rückstandes mit Wasser als weißes Pulver, das mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben, Kalomel abscheidet, also kein basisches Salz ist, und sich vollständig in Essigsäure löst. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure alles Quecksilber als Kalomel. — Frisch gefälltes Quecksilberoxydul, in Chlorsäure gelöst, liefert neben Vitriolöl bis zum letzten Tropfen schöne, fast zolllange rhombische Prismen, die an der Luft schnell Durchsichtigkeit und Glanz verlieren. — Entwickelt beim Erhitzen auf 250° Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von rothem Quecksilberoxyd und von Chlorid, von dem bei 295° letzteres abdestillirt werden kann, während ersteres zurückbleibt, so lange die Temperatur 370° nicht übersteigt. Bei schnellem Erhitzen erfolgt die Zersetzung plötzlich und unter Auftreten von freiem Chlor. Mit brennbaren Körpern gemengt, explodirt es ebenso heftig wie das Silbersalz. — In Wasser und Weingeist lösen die an der Luft noch nicht veränderten Krystalle sich leicht und vollständig, die schon veränderten lassen dabei einen weißen, beim Kochen schwarz werdenden Rückstand. Wächter.

			Wächter.
2 Hg	400	70,55	69,00
2 Cl	71	12,52	12,59
6 O	96	16,93	
$Hg^2.O^2.(ClO^2)^2$	567	100,00	

E. *Chlorsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Man löst Quecksilberoxyd in mäßig erwärmter wässriger Chlorsäure und erkältet zum Krystallisiren. Vauquelin. Wächter löst rothes Oxyd in kalter Chlorsäure und engt auf dem Wasserbade ein. Topsöe behandelt überschüssiges gelbes Oxyd mit kalter Chlorsäure, verdunstet neben Schwefelsäure und erhält so meßbare Krystalle; bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge erstarrt das Ganze zur Gallerte. — 2. Man erhitzt Quecksilberoxyd mit oft erneuertem wässrigem Chlor; die von Quecksilberoxychlorid getrennte Flüssigkeit setzt Krystalle von Quecksilberchlorid ab, während chlors. Quecksilberoxyd in der Mutterlauge bleibt. Braamcamp u. Siqueira. — Kleine Nadeln, Vauquelin; kleine, anscheinend quadratische Oktaëder mit vorherrschender Endfläche. Wächter. Rhombisch, von prismatischem Habitus, isomorph mit der entsprechenden broms. Verbindung. In der Zone der Hauptaxe liegen $\infty\bar{P}\breve{\infty}$, ∞P, $\infty\bar{P}\bar{\infty}$, von denen die erstere stets am meisten ausgedehnt ist; in der Zone der Makrodiagonale liegen außer $\infty\bar{P}\breve{\infty}$ noch $3\bar{P}\breve{\infty}$, $\bar{P}\breve{\infty}$ und das nur einmal beobachtete basische Pinakoid. Sehr untergeordnet tritt die Pyramide P auf. $3\bar{P}\breve{\infty}$ und $\infty\bar{P}\breve{\infty}$ sind stets gekrümmt. — $\infty\bar{P}\breve{\infty} : \infty P = 141°26'$; $\infty P : \infty P = 102°51',5$; $\infty P : \infty\bar{P}\breve{\infty} = 128°34'$; $\infty\bar{P}\breve{\infty} : \bar{P}\breve{\infty} = 129°0',5$; $\bar{P}\breve{\infty} : \bar{P}\breve{\infty} = *78°1'$; $\infty\bar{P}\breve{\infty} : 3\bar{P}\breve{\infty} = 157°38'$; $\bar{P}\breve{\infty} : 3\bar{P}\breve{\infty} = 151°22',5$; $\infty P : \bar{P}\breve{\infty} = 119°28',5$; $P : \bar{P}\breve{\infty} = 153°21'$; P : P (Polkanten) = 126°42', 111°32'; Mittelkante = 92°2'. Spaltbar nach $\infty\bar{P}\breve{\infty}$ ausge-

zeichnet, gut nach OP. TOPSÖE (*Wien. Akad. Ber.* 66 [2], 38). Spec. Gew. annähernd 5,15. Scheint beim Aufbewahren unter Bildung von unterchloriger Säure zersetzt zu werden. TOPSÖE. Liefert beim Erhitzen Sauerstoff, Quecksilber, Chlorid und Chlorür. VAUQUELIN. Verhält sich beim Erhitzen wie das Oxydulsalz, nur entwickelt es auch Wasser. WÄCHTER. Verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, mit dem es gemengt wird (auch nach WÄCHTER entzündet es brennbare Körper schon beim Mengen, entflammt sie aber ohne Detonation), funkelt beim Uebergießen mit Vitriolöl und zerfließt an der Luft. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. Röthet Lackmus, schmeckt wie Quecksilberchlorid. VAUQUELIN. Zersetzt sich mit Wasser in sich abscheidendes Oxyd und sich auflösendes saures Salz. WÄCHTER. TOPSÖE. Mit Kochsalz und wenig Wasser zusammengerieben, bildet es rothes Quecksilberoxychlorid, die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral. WÄCHTER.

			WÄCHTER.	TOPSÖE.
2 HgO	432	71,88	72,13	71,81
Cl^2O^5	151	25,12	24,91	
H^2O	18	3,00		
$2HgO,Cl^2O^5,H^2O$	601	100,00		

F. *Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul.* — Die Lösung des Quecksilberoxyduls in der wässrigen Säure giebt beim Abdampfen kleine Büschel von luftbeständigen Nadeln, welche auf glühenden Kohlen verpuffen, und deren Lösung durch Ammoniak schwarz gefällt wird. SERULLAS. Sehr zerfließlich; verliert weder bei 100° noch im Vacuum Wasser. ROSCOE (*Ann. Pharm.* 121, 356; *J. B.* 1861, 147).

			ROSCOE (Mittel).
2 Hg	400	56,58	56,60
Cl^2O^8	199	28,25	
6 H^2O	108	15,27	
$Hg^2.O^2.(ClO^3)^2,6H^2O$	707	100,00	

G. *Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd.* — Die mit dem Oxyd gesättigte erwärmte Säure röthet noch Lackmus. Das stark abgedampfte Filtrat liefert bei 25° nach einiger Zeit wasserhelle gerade Säulen und Tafeln. Das Salz ist sehr zerfließlich; seine Lösung wird durch Kali rothgelb, durch Ammoniak weiß gefällt. Weingeist giebt einen weißen Niederschlag, der sich zu rothem Oxyd vereinigt; das Filtrat läßt beim Abdampfen ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

H. *Wasserstoffquecksilberchlorid.* — 1 At. Quecksilberchlorid löst sich bei 23°,3 in 2 At. Salzsäure von 1,158 spec. Gew. unter Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche 2,412 spec. Gew. zeigt und beim Erkalten um wenige Grade sogleich zu einer festen perlglänzenden, aus Nadeln bestehenden Masse gesteht. Diese schmilzt schon in der warmen Hand sogleich wieder, verliert sowohl an der Luft wie beim Erhitzen Salzsäure und Wasser und läßt Quecksilberchlorid. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 361). — Die Krystalle halten 1 At. Chlorquecksilber auf 1 Salzsäure. Bei stärkerem Erhitzen löst 1 At. Salzsäure 2 At. Chlorquecksilber auf; Wasser schlägt einen Theil desselben nieder. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 243).

I. *Chlorphosphorquecksilber.* — a. $P^2Hg^3,3HgCl^2,3H^2O$. — *Dimercuriphosphonium-Quecksilberchlorid.* — Man leitet durch wässriges oder weingeistiges Quecksilberchlorid Phosphorwasserstoffgas. $3HgCl^2 + PH^3 = PHg^2Cl, HgCl^2 + 3HCl$. Reines Phosphorwasserstoffgas wird völlig absorbirt, die ersten Blasen er-

zeugen oft einen schwärzlichen Niederschlag, der aber bald gelb wird. Hält man bei der Fällung die Luft ab und läßt einen Theil des Quecksilbers unzersetzt, so hält die Flüssigkeit weder phosphorige noch Phosphorsäure, aber freie Salzsäure, die jedoch den Niederschlag nicht löst. Bei genug Phosphorwasserstoff wird alles Quecksilber niedergeschlagen; die anfangs gefällte Verbindung kommt mit der zuletzt niederfallenden ganz überein. — Der Niederschlag wird schnell mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt, im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, und in damit gefüllten gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. — Gelbes Pulver. — Liefert beim Erhitzen in einer Retorte viel Chlorwasserstoff (bisweilen mit Wasserstoff, Phosphorwasserstoffgas und besonders bei raschem Erhitzen mit Phosphordampf gemengt), 77,59 Proc. Quecksilber und einen Rückstand von ungeschmolzener Phosphorsäure. Nur, wenn es nicht ganz getrocknet war, entwickelt es auch Spuren von Wasser. — (Sollte es, möglichst trocken, und behutsam erhitzt, nicht bloß in Quecksilber, Salzsäure und phosphorige Säure zerfallen? $2(PHg^2Cl, HgCl^2) + 3H^2O = 6Hg + 6HCl + P^2O^3$. Gmelin.) — Vor dem Löthrohr erhitzt, zeigt es anfangs eine grüne Phosphorflamme. Kochendes Wasser zerlegt völlig in Quecksilber, quecksilberfreie wässrige Salzsäure und phosphorige Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmählich unter kaltem, oder beim Waschen mit warmem Wasser, oder an feuchter Luft. Conc. Kalilauge schwärzt und erzeugt beim Kochen dieselben Producte. Schwefelwasserstoff verwandelt die in Wasser vertheilte Verbindung in ein schwarzes Gemenge von Metall, Schwefelquecksilber und Phosphorquecksilber, im Wasser bleiben Salzsäure und phosphorige Säure gelöst. Warme verdünnte Salpetersäure entwickelt Stickoxyd, bildet 9,2 Proc. P^2O^5 und 92,18 Proc. Kalomel entsprechende Mengen Quecksilber und Chlor. H. Rose (*Pogg.* 40, 75).

			H. Rose.
6 Hg	1200	78,48	78,52
2 P	62	4,06	4,04
6 Cl	213	13,93	13,65
3 H^2O	54	3,53	
$2(PHg^2Cl, HgCl^2), 3H^2O$	1529	100,00	

b. *Quecksilberchlorid mit Phosphorchlorid.* — Bildet sich langsam beim Erhitzen von metallischem Quecksilber im Dampfe des Phosphorchlorids. Kalomel und Quecksilberchlorid werden zu demselben Doppelsalz, ersteres unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorchlorür. — Man erhitzt im Oelbade ein Gemenge von 2 At. Phosphorchlorid und 3 At. Quecksilberchlorid, wo anfangs etwas Phosphorchlorid sublimirt, dann bei 200 bis 220° theilweise Vereinigung erfolgt, und Nadeln der Doppelverbindung sublimiren, die man durch nochmalige Sublimation reinigt. — Schöne weiße perlglänzende Nadeln, sehr schmelzbar und flüchtig. — Zersetzt sich bei starkem Erhitzen theilweis in Phosphorchlorid und Quecksilberchlorid. Raucht an der Luft; Wasser zersetzt und löst sogleich. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 45).

	Nadeln.		Baudrimont.
3 Hg	600	48,78	47,74
16 Cl	568	46,18	45,32
2 P	62	5,04	
$3HgCl^2, 2PCl^5$	1230	100,00	

K. *Chlorschwefelquecksilber.* — a. *Quecksilbersulfochlorid.* *α.* $2HgS, HgCl^2$. — *αα. Weißes.* — 1. Man fällt wässrigen Sublimat durch eine ungenügende Menge von Schwefelwasserstoff. Der zuerst durch überschüssiges Schwefelquecksilber schwarz, braun oder gelb gefärbte Niederschlag wird durch Auf-

nahme von mehr Chlorquecksilber bald weiß. H. Rose. — 2. Man fällt aus einem Theile der Sublimatlösung durch überschüssigen Schwefelwasserstoff alles Quecksilber und kocht das noch feuchte Schwefelquecksilber mit frischer überschüssiger Sublimatlösung, bis es weiß geworden ist. Kocht man Sublimatlösung mit überschüssigem feuchtem Schwefelquecksilber, so verliert sie alles Quecksilber. H. Rose. — 3. Man löst gefälltes Schwefelquecksilber in essigs. Quecksilberoxyd und fällt durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle. Palm. (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 1, 120, 149; *Chem. Centr.* 1863, 120). — 4. Man erhitzt in einem Glasrohr 8 bis 10 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. Zinnober oder schwarzem Schwefelquecksilber. Die Masse schmilzt zur gelblich braunen Flüssigkeit und erstarrt zur perlgrauen Masse, welcher siedendes Wasser überschüssiges Quecksilberchlorid entzieht. Schneider (*Pogg.* 115, 167; *J. B.* 1855, 416). — Nach (1), (2) und (3) weißes Pulver oder zerreibliche Masse dem weißen Präcipitat ähnlich, nach (4) schmutzig weiß, krystallisch. — Zerfällt bei langsamem Erhitzen in einem Glasrohr in Quecksilberchlorid und Zinnober, bei raschem Erhitzen mischt sich etwas unzersetzte Verbindung bei. — Schwefelwasserstoff verwandelt die in Wasser vertheilte Verbindung unter Abscheidung von Salzsäure in schwarzes Schwefelquecksilber. Schwärzt sich in wässrigem Kali oder Natron, schneller beim Erhitzen, unter Abgabe von Chlor; wässriges kohlens. Kali oder Natron wirken in der Kälte sehr langsam. — Liefert in einem Chlorstrome erhitzt Chlorschwefel und Quecksilberchlorid. $2HgS,HgCl^2 + 3Cl^2 = 3HgCl^2 + S^2Cl^2$. — Wird durch kochende Salpetersalzsäure sogleich zersetzt, wobei sich der meiste Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Löst und zersetzt sich nicht in kalter oder heißer, verdünnter oder conc. Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure. H. Rose (*Pogg.* 13, 59).

ββ. Roth. — Digerirt man fein zertheilten sublimirten Zinnober 4 bis 6 Stunden in der Wärme mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung unter häufigem Schütteln, so nimmt er Quecksilberchlorid auf, und wird unter bedeutender Zunahme des Volums zum ziegelrothen Pulver von derselben Zusammensetzung wie *αα*. — Wird durch Kalilauge geschwärzt; aus dem schwarzen Körper zieht Cyankaliumlösung alles Quecksilberoxyd und läßt schwarzes Schwefelquecksilber. Palm (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 1, 188; *Chem. Centr.* 1863, 122).

			H. Rose (Mittel).	Schneider (4).
3 Hg	600	81,63	81,70	81,26
2 S	64	8,71	8,76	
2 Cl	71	9,66	9,26	9,68
$2HgS, HgCl^2$	735	100,00	99,72	

β. Gelbes. — Die Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber färbt sich, wenn sie mit verdünnter Salzsäure (1 Th. starker Salzsäure und 4 Wasser) bei Lichtabschluß behandelt wird, bei gewöhnlicher Temperatur schwefelgelb, bei schwachem und kurzem Erwärmen chromgelb. Der schwefelgelbe Körper hält noch Salpetersäure, der chromgelbe nur Quecksilber, Schwefel und Chlor, und zwar 5 At. $HgCl^2$ auf 12 At. HgS, ist also wahrscheinlich ein Gemisch von *α* mit einem gelben Sulfochlorid $3HgS,HgCl^2$. Am Lichte wird die gelbe Verbindung graugelb. Das Filtrat hält Quecksilberoxyd und Salpetersäure. Barfoed (*Tidsskr. for. Phys. og Chem.* 3, 14; *J. pr. Chem.* 93, 230).

b. Hg^2SCl^4. — *Chlorhyposulfite mercureux.* — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 94 Th. Sublimat und 6 Schwefel sehr gelinde in einer mit Trichter bedeckten Porcellanschale und nimmt von Zeit zu Zeit vom Feuer, um die auf der Oberfläche ausgewitterte Krystallschicht abzuheben. Hierbei entwickelt sich nur höchst wenig Chlorschwefel. — 2. Man mengt gepulvertes Kalomel mit Chlorschwefel zum Teige, stellt diesen 24 Stunden ver-

schlossen hin und erwärmt gelinde, wobei zuerst der überschüssige Chlorschwefel verdampft, hierauf der Rückstand roth wird und sublimirt. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Fünffach-Schwefelarsen in einer Retorte; zuerst geht Dreifach-Chlorarsen über; hierauf sublimirt das Chlorschwefelquecksilber in sehr regelmäßigen Krystallen unter gleichzeitiger Bildung von Zinnober. $7HgCl^2 + As^2S^5 = 2AsCl^3 + 3HgS + 2Hg^2SCl^4$. — Blaßgelbe rectanguläre Säulen und Nadeln, bisweilen mit abgestumpften längeren Endkanten; in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit schmelzbar, welche kocht und ohne Zersetzung verdampft. — Wasser zieht augenblicklich Quecksilberchlorid aus, unter Abscheidung des Schwefels. Capitaine (*J. Pharm.* 25, 525 u. 566; *J. pr. Chem.* 18, 422).

			Capitaine.
2 Hg	400	69,69	69,00
S	32	5,58	5,65
4 Cl	142	24,63	24,67
Hg^2SCl^4	574	100,00	99,32

L. *Quecksilberchlorür mit Schwefelsäureanhydrid.* — Kalomel (nicht Sublimat) absorbirt den Dampf des Schwefelsäureanhydrids und bildet damit eine durchscheinende Masse. H. Rose (*Pogg.* 44, 325).

M. *Quecksilberchlorid mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd.* — Das schwefels. Quecksilberoxyd, welches für sich nicht schmilzt, giebt mit Quecksilberchlorid ein schmelzbares Gemisch. Mohr (*Ann. Pharm.* 31, 183).

N. *Quecksilberselenochlorid.* — 1. Man leitet durch Sublimatlösung Selenwasserstoff, bis der Niederschlag bräunlich zu werden beginnt und erhitzt, wobei er zu weißen Flocken zusammenballt. — 2. Man fällt Sublimatlösung durch ungenügendes Selenkalium oder durch die Lösung des Selens in schwefligs. Ammoniak. — Getrocknet zartes weißes Pulver, unter Zersetzung in Quecksilberselenid und -Chlorid vollständig verdampfbar; dabei sublimirt das Chlorid oben als weißer Beschlag, das Selenid unten in kleinen schön glänzenden Krystallen. Unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure selbst beim Kochen, leicht löslich in Salpetersalzsäure, auch in einem Gemisch aus Vitriolöl und conc. Salpetersäure. Natron schwärzt und verwandelt beim Kochen vollständig in Quecksilberoxyselenid (III, 767). Uelsmann (*Selenverbindungen*, Göttingen 1860, 31; *J. B.* 1860, 92).

			Uelsmann (Mittel).
3 Hg	600	72,37	72,03
2 Se	158	19,06	18,68
2 Cl	71	8,57	
$2HgSe,HgCl^2$	829	100,00	

O. *Quecksilberjodidchlorid.* — 1. Trägt man in kochende wässrige Sublimatlösung so lange Quecksilberjodid, als es sich löst, so erhält man beim Erkalten weiße zackige farrenkrautähnliche Blättchen von $HgJ^2,2HgCl^2$, deren wässrige Lösung mit Salmiak und kohlens. Natron weißen Präcipitat abscheidet, während Jodnatrium gelöst bleibt. Liebig (*Schw.* 49, 252). Nach Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340) giebt die mit Jodid völlig gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten bloß ein gelbes Pulver von $HgJ^2,HgCl^2$, welches sich bald zersetzt, die rothe Farbe des Quecksilberjodids annehmend. Bei weniger Jodid bilden sich beim Erkalten nach dem gelben Pulver auch blaßgelbe Krystalle, welche sich ebenfalls röthen. — Larrocque (*N. J. Pharm.* 4, 15) erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung in theils rothen, theils gelben, sich bald röthenden Nadeln sublimirt, in denen sich neben Chlor Jod nachweisen ließ. — Die in der Kälte mit Quecksilberjodid gesättigte Sublimatlösung

liefert beim Abdampfen und Erkalten farblose Nadeln, 96,97 Th. Sublimat auf 3,93 Quecksilberjodid haltend. LASSAIGNE. — 2. Durch Kochen von Kalomel mit überschüssigem Jod und vielem Wasser, bis keine Joddämpfe mehr erscheinen, erhält man eine durch Chlorjod gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine gelbe, in einigen Tagen roth werdende Krystalle absetzt. SELMI (*L'Instit.* 1844, Nr. 523). Vergl. Kalomel (III, 784). Dieselben halten 46 Proc. HgJ^2, 54$HgCl^2$ (Rechn. für HgJ^2,2$HgCl^2$ = 45,58 u. 54,42). RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 396). — 3. Fügt man zu der wässrigen (oder weingeistigen) Jodlösung so lange Sublimatlösung, bis sie fast ganz entfärbt ist und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man beim Erkalten weiße seidenglänzende, federbartartig vereinigte Nadeln, auf 97,88 Th. Quecksilberchlorid 2,12 Th. Jod haltend (ohne Zweifel als Jodquecksilber, GMELIN), bei überschüssigem Jod sind die Nadeln röthlich, durch beigemengtes Quecksilberjodid, wovon sie durch Lösen in Wasser befreit werden können. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 63, 106). — Fügt man zu weingeistiger Sublimatlösung Jod, so bildet sich Chlorjod und Quecksilberjodid; letzteres scheidet sich beim Abdampfen in schönen Krystallen aus. Wenn LASSAIGNE beobachtete, daß Sublimatlösung die Jodstärke entfärbt, so beruht auch dies auf Bildung von Quecksilberjodid und Chlorjod, denn bei Zusatz von Jodkaliumlösung, welches das Chlorjod zersetzt, erscheint die blaue Färbung wieder. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 389).

Quecksilber und Fluor.

A. *Quecksilberfluorür.* — Sublimirt mit Kalomel verunreinigt beim Erhitzen von Kalomel mit Fluornatrium. Weiß, nicht in Wasser löslich. Erzeugt sich nicht beim Sublimiren von Quecksilberfluorid mit Quecksilber. Flußsäure trübt salpeters. Quecksilberoxydul nicht, selbst beim Abdampfen dieses Gemisches über Quecksilber schießt nur salpeters. Salz an. BERZELIUS. — 1. Man bringt frisch gefälltes überschüssiges Quecksilberchlorür in wässriges Fluorsilber, wobei sämmtliches Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird und Quecksilberfluorür in Lösung tritt, beim Abdampfen auf dem Wasserbade krystallisch zu erhalten. FINKENER. — 2. Man trägt frisch gefälltes kohlens. Quecksilberoxydul in Flußsäure, so lange noch energische Zersetzung stattfindet. Anfangs bleibt alles gelöst, bei weiterem Zusatz des kohlens. Salzes scheidet sich das Quecksilberfluorür als schweres hellgelbes Krystallpulver ab, mit wenig Wasser zu waschen, zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl und Kali zu trocknen. Bei Anwendung stark verdünnter Flußsäure und beim Verdampfen der sauren Lösung auf dem Wasserbade erhält man kleine gelbe, beim Verdunsten neben Schwefelsäure und Kali größere, aber stets mit einander verwachsene, undeutliche Krystalle. Versetzt man die verdünnte fluorwasserstoffs. Lösung mit Fluorkalium, so erhält man das Fluorür als hellgelbes, sehr lockeres Pulver, das sehr hartnäckig etwas Fluorwasserstoffkalium zurückhält, welches indeß durch fortgesetztes Waschen völlig entfernt werden kann. FINKENER. — Gelbe (kubische?) Krystalle. Läßt sich in trockner Luft unzersetzt auf etwa 260° erhitzen, bei höherer Temperatur sublimirt Quecksilber, während gleichzeitig das Glas, in dem das Erhitzen stattfindet, stark geätzt wird. — Schwärzt sich beim Liegen an der Luft, besonders am Licht, wahrscheinlich durch den Wassergehalt der Luft. Wird durch Wasser theilweise zersetzt unter Bildung von Oxydul und Flußsäure, in welcher sich ein Theil des unzersetzten Fluorürs auflöst. Löst sich in verdünnter Salpetersäure. — Kali scheidet aus der flußsauren Lösung Quecksilberoxydul, Ammoniak einen schwarzen, bald grau werdenden Niederschlag. Filtrirt man die schwach alkalische Flüssigkeit sofort, so hält sie viel Quecksilberoxyd und setzt nach kurzer Zeit eine weiße Masse ab, die sich in conc. Salzsäure löst und Quecksilber, Ammoniak und Fluor enthält. Der schwarze Nieder-

schlag mit verdünnter Salpetersäure übergossen, bildet unter Stickoxydentwicklung salpeters. Quecksilberoxydul, während eine weiße, Quecksilberoxyd haltende Masse zurückbleibt. — Auch die sehr verdünnte flußsaure Lösung des Quecksilberfluorürs, mit so wenig Ammoniak zersetzt, daß sie noch sauer bleibt, giebt nach sofortigem Filtriren eine Flüssigkeit, die erhebliche Mengen Quecksilberoxyd hält, und der Niederschlag hält, auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtabschluß getrocknet, metallisches Quecksilber. — Vollständig ist die Zersetzung, wenn trocknes Fluorür einige Zeit unter kräftigem Umrühren mit Ammoniak behandelt wird. Verdünnte Salpetersäure zieht dann aus dem Rückstande sehr nahe die Hälfte (49,13 Proc.) des im angewandten Fluorür enthaltenen Quecksilbers als Oxydul. — Von trocknem Ammoniakgase wird das Quecksilberfluorür geschwärzt und nimmt Ammoniak auf. FINKENER (*Pogg.* 110, 142; *J. B.* 1860, 195).

			FINKENER. (1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2 Hg	400	91,32	90,91	91,19	90,71	90,92	91,08
2 F	38	8,68	8,32	8,36	8,39	8,34	8,33
Hg^2F^2	438	100,00	99,23	99,55	99,10	99,26	99,41

(3) war aus flußsaurer Lösung bei 50 bis 60°, (4) bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, (5) aus flußsaurer Lösung durch Fluorkalium gefällt. FINKENER.

B. *Quecksilberfluorid.* — 1. Bei langsamem Verdunsten der Lösung von Quecksilber in conc. Flußsäure erhält man lange farblose Nadeln von wasserhaltigem Quecksilberfluorid. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* 47, 38). Diese Darstellung gelang FINKENER nicht. Vergl. C. — 2. Man trägt in sehr überschüssige, etwa 50-procentige Flußsäure trocknes Quecksilberoxyd, wobei dies sich in eine zusammenhängende ziemlich feste weiße Masse von B verwandelt. So hält die Verbindung leicht kleine Mengen Oxyd. FINKENER. — 3. Man stellt aus feuchtem Quecksilberoxyd und Flußsäure Oxyfluorid dar, gießt die Flüssigkeit ab und ersetzt sie wiederholt durch Flußsäure. So verwandelt sich das gelbe Oxyfluorid unter Wärmeentwicklung und Aufnahme der überstehenden Flußsäure fast plötzlich in eine weiße, zusammenhängende krystallische Masse. FINKENER. — Verliert neben Schwefelsäure alles Wasser. In trockner Luft scheint es sich auch am Lichte nicht zu verändern. Bei 50° verliert es neben Wasser auch Fluorwasserstoff und lässt Oxyfluorid. — Wasser zersetzt selbst in der Kälte fast vollständig in eine etwas Quecksilberoxyd haltende Lösung von Flußsäure und einen orangegelben Körper, der bald zu fast fluorfreiem gelbem Oxyd wird. Löst sich in verdünnter Salpetersäure. — Aus der flußsauren Lösung scheidet Ammoniak namentlich beim Erwärmen weißes Quecksilberoxyfluoridamidid ab. FINKENER (*Pogg.* 110, 628; *J. B.* 1860, 195).

			FINKENER (Mittel.
Hg	200	72,99	72,66
2 F	38	13,87	13,13
$2 H^2O$	36	13,14	12,16
$HgF^2,2H^2O$	274	100,00	97,95

C. *Quecksilberoxyfluorid.* — Das fein geriebene Quecksilberoxyd bildet mit stärkerer Flußsäure ein hellpomeranzengelbes Pulver, in mehr Wasser ohne Farbe löslich, mit verdünnterer eine farblose Lösung, aus welcher beim Abdampfen dunkelgelbe Säulen anschießen. GAY-LUSSAC u. THENARD. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 35). — 1. Man bringt frisch gefälltes völlig ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Flußsäure, wobei die ersten Antheile sich unter Erwärmung vollständig

lösen. Bei fernerem Eintragen verwandelt sich das Oxyd ziemlich schnell in ein hellgelbes krystallisches Pulver, ohne sich zu lösen. Man hört mit dem Eintragen auf, wenn diese Verwandlung nur noch langsam stattfindet, und vermeidet sorgfältig einen Ueberschuß an Oxyd. Zwischen Papier zu pressen, neben Vitriolöl und Kalk zu trocknen. FINKENER. — 2. Dieselbe Zusammensetzung haben die orangegelben Krystalle, die bei langsamem Abdampfen der flußsauren Lösung des Quecksilberoxyds erhalten werden. Sie zeigen gewöhnlich abgerundete, nicht deutliche Flächen und geben ein hellgelbes Pulver. FINKENER. — Verändert sich nicht bei 100°. Bei höherer Temperatur färbt es sich dunkler und giebt das Glas angreifendes Wasser ab; endlich schmilzt es und wird unter Abscheidung von metallischem Quecksilber vollständig zersetzt. Gegen Wasser verhält es sich wie A. Löst sich in verdünnter Salpetersäure. FINKENER.

			FINKENER (Mittel). (1)	(2)
2 Hg	400	84,75	85,10	84,32
O	16	3,39		
2 F	38	8,05	7,84	7,85
H^2O	18	3,81	3,21	3,75
HgO,HgF^2,H^2O	472	100,00		

GAY-LUSSAC u. THENARD, sowie BERZELIUS sahen in C das Quecksilberfluorid. FINKENER stellte das wahre Fluorid dar und zeigte, dass C die obige Zusammensetzung hat.

D. *Quecksilbersulfofluorid.* — Man leitet durch die Lösung des Quecksilberoxyfluorids in wässriger Flußsäure ungenügenden Schwefelwasserstoff. Auch kann man die Lösung des Quecksilberoxyds in Fluorsiliciumwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff behandeln, dann aber hält der Niederschlag etwas Kieselerde. — Nach dem Trocknen in gelinder Wärme schweres weißes Pulver, noch Wasser haltend; nach langem Trocknen in stärkerer Hitze wasserfreies gelbweißes Pulver, welches beim Befeuchten wieder weiß wird. — Wird durch kochendes Wasser in sich lösendes Fluorquecksilber (Fluorwasserstoffquecksilber?) und zurückbleibendes Schwefelquecksilber zersetzt. Dem Schwefelquecksilber bleibt etwas Quecksilberoxyfluorid (Quecksilberoxyd?) beigemengt. — Verwandelt sich beim Erhitzen in Fluorsiliciumgas (Sauerstoff?), Quecksilber und Schwefelquecksilber. — Färbt sich mit kalter Kalilauge roth, mit erhitzter schwarz. — Liefert mit heißem Vitriolöl Flußsäuredampf und schwefels. Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber a (III, 765). Unzersetzbar durch erhitzte Salz- oder Salpetersäure. H. ROSE (*Pogg.* 13, 66).

			H. ROSE.
3 Hg	600	85,47	
2 S	64	9,12	8,45
2 F	38	5,41	
$2HgS,HgF^2$	702	100,00	

Wegen des schwierigen Austrocknens ergab die Analyse zu wenig Schwefel. H. ROSE. — Hält die Verbindung Sauerstoff? S. M. J.

Quecksilber und Stickstoff.

A. *Stickstoffquecksilber.* — Man leitet über gefälltes, (bei 40 bis 50° getrocknetes und so locker wie möglich vertheiltes, HIRZEL) Quecksilberoxyd in der Kälte trocknes Ammoniakgas, bis das Oxyd damit gesättigt

ist, und erhitzt dann unter fortwährendem Durchleiten des Gases allmählich bis auf 150° (bis höchstens 100°, HIRZEL), so lange sich noch Wasser bildet, PLANTAMOUR (*N. Bibl. univers.* 32, 339; *Ann. Pharm.* 40, 115), 2 bis 3 Stunden, läßt im Ammoniakstrome erkalten und bringt das gebildete Stickstoffquecksilber sogleich in ein gut verschließbares Glas. HIRZEL (*Einwirk. d. Quecksilberoxydes auf Ammoniak u. s. w.*, Leipzig, 1852, 1; *J. B.* 1852, 419). Hält, auch wenn man nicht über 120° erhitzte, Quecksilberkügelchen beigemengt, durch verdünnte Salpetersäure ausziehbar. PLANTAMOUR. Nach HIRZEL bereitet hält es keine Quecksilberkügelchen, doch ist nach Ihm verdünnte Salpetersäure nicht ohne Einwirkung auf die Verbindung. S. u. Indessen ist HIRZEL's Stickstoffquecksilber nach WEYL sauerstoffhaltig und mit Quecksilberammoniumoxyd a (III, 815) identisch. Erst bei 125° wird es unter neuer Wasserbildung (etwa: $3N^2Hg^4O + 2NH^3 = 4N^2Hg^3 + 3H^2O$) sauerstofffrei, hält dann Quecksilberkügelchen, löst sich in Salzsäure unter Rücklassung von Kalomel und verhält sich überhaupt wie von PLANTAMOUR angegeben. Hiernach werden die von HIRZEL angegebenen Eigenschaften sich auf Quecksilberammoniumoxyd a beziehen. — Bei 160° getrocknetes Oxyd wird selbst bei 150° nicht von Ammoniak angegriffen. HIRZEL. Leitet man Ammoniak über das bereits auf 100 bis 200° erhitzte Oxyd, bis sich kein Wasser mehr absetzt, so erhält man ein schwarzgraues Gemenge von Quecksilber, Quecksilberoxydul und wenig Stickstoffquecksilber. Beim Behandeln dieses Gemenges mit verdünnter Salpetersäure erhält man neben Quecksilber zimmtbraune käsige Flocken, vielleicht eine Verbindung des Stickstoffquecksilbers mit salpeters. Quecksilberoxydul; sie geben beim Erhitzen unter schwacher Explosion salpetrige Dämpfe, vielleicht auch Stickgas, ferner Quecksilber und ein Sublimat von salpeters. Quecksilberoxydul und Oxyd. PLANTAMOUR. — Dunkelflohgelbes Pulver, PLANTAMOUR, sehr locker, glanzlos, leberbraun. Zerlegt sich allmählich am Lichte und an feuchter Luft. HIRZEL. Verpufft unter dem Hammer mit weißem, blauroth gesäumten Lichte fast so heftig wie Jodstickstoff, unter Zerschmetterung von Glas und Porzellan. Ebenso auch beim Reiben mit einem Glasstabe auf einem Uhrglase, welches dabei ein rundes Loch bekommt, und beim Erhitzen oder in Berührung mit Vitriolöl, welches ein weißes Pulver läßt. Doch ist stärkerer Stoß und viel höhere Temperatur nöthig, um die Verpuffung zu bewirken, als beim Jodstickstoff. PLANTAMOUR. Die Verpuffung und besonders der Knall ist am heftigsten, wenn der Körper auf glühende Kohlen geworfen wird. HIRZEL. Mit Wasser verwandelt es sich in 24 Stunden in ein rein weißes Pulver. An der Luft wird es ebenfalls bald schmutzig-weiß, explodirt nicht mehr und braust mit Säuren schwach. Trockne Kohlensäure wirkt auf trocknes Stickstoffquecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei Gegenwart von Wasser bildet sich ein rein weißes kohlensäurereiches Pulver. HIRZEL. Mit Kupferoxyd innig und vorsichtig gemengt, liefert das Stickstoffquecksilber beim Erhitzen Stickstoff und Quecksilber ohne Explosion; ebenso liefert es mit Kalihydrat behandelt ohne alle Verpuffung Ammoniakgas, sublimirtes Quecksilber (und Sauerstoff? GMELIN). PLANTAMOUR. Conc. Kalilauge wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rascher und bildet ein gelbes Pulver; bei sehr langem Kochen entwickelt sich allmählich etwas Ammoniak. Wässriges Ammoniak zersetzt in der Kälte erst nach etwa 24 Stunden zu einem gelblichweißen Pulver. Kohlens. Ammoniak zersetzt schnell unter Wärmeentwicklung und bildet ein gelbes, dann weiß werdendes Pulver. HIRZEL. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt erst beim Kochen in sich lösendes schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak und zurückbleibendes gelbes basisch-schwefels. Quecksilberoxyd, PLANTAMOUR; sie wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Bildung eines schweren weißen krystallischen Pulvers. HIRZEL. In conc.

Salpetersäure löst sich das Stickstoffquecksilber bei 40° als salpeters. Ammoniumoxyd und salpeters. Quecksilberoxyd. Plantamour. Conc. Salpetersäure erhitzt sich mit Stickstoffquecksilber sehr stark, färbt es gelb, dann weiß, besonders rasch beim Erwärmen, ohne Quecksilber aufzunehmen. Hirzel. Verdünnte Salpetersäure verwandelt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen in ein weißes Pulver. Conc. Salzsäure zischt damit wie glühendes Eisen mit Wasser, entwickelt Wärme und bildet ein weißes voluminöses Pulver, welches sich bei gelindem Erwärmen völlig klar löst. Hirzel. Nach Plantamour bildet Salzsäure Salmiak und Quecksilberchlorid nebst wenig Kalomel. Conc. Essigsäure liefert beim Kochen ein weißes, Wein- und Oxalsäure ein schmutzig weißes Pulver. Sublimatlösung verwandelt in einen graubraunen, später röthlichbraunen schweren Körper. Wässriger Salmiak löst bei längerem Kochen vollständig unter Ammoniakentwicklung; die Lösung scheidet beim Erkalten kleine, glänzende, Quecksilber haltende Nadeln ab. Hirzel.

			Hirzel.
3 Hg	600	95,54	95,51
2 N	28	4,46	4,42
Hg^3N^2	628	100,00	99,93

B. *Salpetrigsaures Quecksilberoxydul.* — Nicht mit Sicherheit bekannt. — Nach Peligot (*Ann. Chim. Phys.* 54, 25) absorbirt salpeters. Quecksilberoxydul viel Salpetergas und bildet unter Absatz von krystallisirtem salpeters. Quecksilberoxydul eine Lösung von salpetrigs. Quecksilberoxydul. Läßt man daher conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf Quecksilber wirken, um tropfbares Stickoxyd zu erhalten (I, 2, 452), so steigt der Druck während mehrerer Tage nicht über 2 Atmosphären. Niemann (*N. Br. Arch.* 4, 25). — Mitscherlich erhielt ein citrongelbes schwerlösliches basisches Salz, als Er krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul für sich (so auch Lefort) oder mit Quecksilber gelinde erhitzte; oder durch Kochen von wässrigem salpeters. Quecksilberoxydul mit Quecksilber, bis die Flüssigkeit dunkelgelb wurde. Lefort (*N. J. Pharm.* 8, 5) glaubt neutrales salpetrigs. Oxydul erhalten zu haben durch Erwärmen von 25 Th. Quecksilber mit 19 Th. Salpetersäure (von 1,4 spec. Gew.), Abdampfen und Waschen mit Wasser, das nicht zersetzt. Auch wenn man die syrupdicke Lösung des salpeters. Quecksilberoxyds (III, 812) mit 3 bis 4 Th. Wasser und mit metallischem Quecksilber zusammenbringt, bildet sich nach Ihm reichlich salpetrigs. Oxydul, jedoch mit salpetersaurem gemengt. Das salpetrigs. Salz ist gelb, krystallisch, fängt bei 290° an rothe Dämpfe zu entwickeln, löst sich in schwacher Salpetersäure, wird aber durch überschüssige Salpetersäure in salpeters. Salz verwandelt. Es hält 81,51 bis 81,66 Proc. Quecksilber, 5,83 bis 5,93 Stickstoff (Rechn. für $Hg^2.O^2.[NO]^2$ = 81,30 u. 5,69). Lefort. Nach Gerhardt (*Ann. Pharm.* 72, 74; *J. B.* 1849, 288) sind Lefort's Quecksilberbestimmungen 1 bis 2 Proc. zu niedrig und die von Mitscherlich und Lefort beschriebenen Salze einerlei mit Brooks' salpeters. Quecksilberoxyduloxyd (III, 810). — Baudrimont (*Traité de chim.*, citirt von Gerhardt) giebt an, daß sich Untersalpetersäure direct mit Quecksilber zu salpetrigs. Quecksilberoxydul vereinige. Doch erhielt Gerhardt auch in einem Gemisch von Eis und Kochsalz nur vollkommen weißes salpeters. Quecksilberoxydul unter Stickoxydentwicklung: 2 Hg + $2N^2O^4$ = $Hg^2.O^2.(NO^2)^2$ + 2NO. — Auch nach Lang (*Sv. Vet. Akad. Handling.* 1860; *J. pr. Chem.* 86, 295) scheint kein salpetrigs. Quecksilberoxydul zu existiren, da salpetrigs. Kali aus salpeters. Quecksilberoxydul unter StickoxydentwicklungQuecksilber abscheidet und bei überschüssigem salpetrigs. Kali dann nach dem Aufhören der Gasentwicklung kein Oxydul, sondern salpetrigs. Quecksilberoxyd-Kali gelöst bleibt.

C. *Salpetrigsaures Quecksilberoxyd.* — Auch dieses Salz scheint nicht existenzfähig. Zersetzt man Quecksilberchlorid durch salpetrigs. Silberoxyd, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, nicht durch Weingeist fällbar, beim Verdunsten unter Stickoxydentwicklung gelbes basisch-salpeters. Quecksilberoxyd liefernd. Lang.

D. *Salpetersaures Quecksilberoxydul.* — *a. Basisch.* — *α.* $2Hg^2O,N^2O^5,H^2O$. — 1. Man wäscht die gepulverten Salze a, γ oder b wiederholt mit kaltem Wasser, bis sie sich hell citrongelb gefärbt haben. Beim Kochen tritt die gelbe Farbe rascher ein, doch mischt sich dann oft metallisches Quecksilber bei. Durch Zusatz von etwas Kali zum Wasser erhält man mehr Salz a, *α*, doch weniger schön gefärbt und weniger rein. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 252). — Zersetzt man das neutrale Salz b (oder Salz a, γ, KANE) durch wenig Wasser, so bildet sich allmählich ein weißes krystallisches Salz, wahrscheinlich a, β, durch viel Wasser entsteht schwefelgelbes a, *α*, fast vollständig unveränderlich beim Behandeln mit kaltem Wasser, bei etwa 40° zu trocknen. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 332; *J. B.* 1849, 287). — 2. Bei längerem Stehen von wässrigem salpeters. Quecksilberoxydul scheidet sich dasselbe Salz in nadelkopfgroßen gelben Krystallen ab. KANE. Kocht man das neutrale Salz mit Wasser, bis der Rückstand grau geworden und verdampft das Filtrat, welches nur eine Spur Oxydsalz hält, so erhält man kleine citrongelbe glänzende Krystallschuppen, welche Oxydul und Oxyd zugleich halten. Dieses Salz ist vielleicht identisch mit dem von KANE nach (2) dargestellten, GMELIN [und mit E; KANE fand in dem nach (2) dargestellten 83,28 Proc. Hg (Rechn. für E = 83,68) S. M. J.]. Es zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, wird durch Barytwasser zu einem schwarzen Pulver, welches mit Salzsäure Kalomel und eine Lösung von Sublimat liefert; es giebt mit kalter Salzsäure langsam Kalomel und löst sich dann ganz, in erhitzter löst es sich schneller. H. ROSE. — Giebt beim Erhitzen rothe Dämpfe, Tropfen von Salpetersäure (weil es Wasser hält) und läßt Quecksilberoxyd. Es verwandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in ein graues Pulver, vorzüglich aus Quecksilberkügelchen bestehend, während das Wasser salpeters. Quecksilberoxyd hält. KANE. Wird beim Kochen mit Wasser schwarz. MARIGNAC.

			KANE. (1)	DONOVAN. (1)	MARIGNAC. (1)
2 Hg^2O	832	86,85	86,45	88,6	86,76
2 N	28	2,92			3,03
5 O	80	8,35			
H^2O	18	1,88			2,06
$2Hg^2O,N^2O^5,H^2O$	958	100,00			

β. $5Hg^2O,3N^2O^5,2H^2O$. — 1. Man erhitzt überschüssiges Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf 40 bis 80°. LEFORT (*J. Pharm.* [3] 8, 5). — 2. Man versetzt die Lösung des neutralen Salzes mit halbgesättigt-kohlens. Kali, bis der Niederschlag constant wird, und verdampft das Filtrat zum Krystallisiren. LEFORT. — 3. Man verdampft das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber zur Trockne, zieht mit kochendem Wasser aus und läßt den Auszug erkalten. LEFORT. — 4. Man vertheilt das neutrale Salz in wenig Wasser, erhitzt zum Kochen und läßt das Filtrat erkalten. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 225; *Ann. Pharm.* 72, 74; *J. B.* 1849, 287). Auch beim Behandeln des neutralen Salzes oder von a, γ mit kaltem Wasser erhält man nach GERHARDT ein weißes oder hellgelbes Pulver von diesem Salze; dasselbe fand MARIGNAC für das neutrale Salz bei Anwendung von wenig Wasser. Vergl. *α*. — 5. Man kocht die Lösungen oder Mutterlaugen von a, γ oder b mehrere Stunden mit Quecksilber unter Ersatz des verdampfenden Wassers und läßt die Flüssigkeit erkalten, oder 6. man läßt die Krystalle von a, γ oder d in ihrer kalten Mutterlauge mit Quecksilber in Berührung. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 328; *J. B.* 1849, 287). — Schiefe Prismen, wenig an der Luft veränderlich. LEFORT. Schön glänzende Prismen, farblos, gewöhnlich ein wenig gelblich. GERHARDT. Vollständig farblose, oft zolllange, harte glänzende, weder im Vacuum, noch bei 100°

(außer nach sehr langer Zeit) veränderliche, triklinische Krystalle. Marignac. Die Krystalle, von prismatischem Habitus, sind sehr reich an Flächen. Beobachtet wurden: P', 'P, ,P, P,, 'P2̆, 1/2P,, ∞P',, ∞',P, ∞',P2̆, P'∞̆, 'P,∞̆, 1/2'P,∞̆, 'P'∞̄, 2'P'∞̄, 3'P'∞̄, 'P,∞̄,2,P,∞̄, 1/2,P,∞̄, ∞P∞̄, ∞P∞̆, 0P. — ∞P∞̄ : ∞P∞̆ = *103°25'; ∞P∞̄ ; 0P = *111°2'; ∞P∞̆ . 0P = *98°30'; ∞P,' : ∞,'P (an den Enden der Makrodiagonale) = 77°48'; ∞P', : ∞P∞̄ = *136°57'; ∞P', : ∞P∞̆ = *146°28'; ∞',P = ∞P∞̄ = 111°20'; ∞',P : ∞P∞̆ = 145°15'; ∞P', : 0P = 107°51'; ∞',P : 0P = 97°16'; ,P'∞̆ : ∞P∞̆ = 142°33'; P'∞ : 0P = *135°57'; 'P,∞̆ : ∞P∞̆ = 135°6'; 'P,∞̆ : 0P = 126°21'; 'P'∞̄ : ∞P∞̄ = 146°59'; 'P'∞̄ : 0P = 144°3'; P' : ∞P∞̄ = 135°56'; P : ,P'∞̆ = 134°15'; P : 0P = 134°,1'. Marignac. Gerhardt bestätigt diese Messungen.

			Lefort. Mittel.	Marignac. Mittel.	Gerhardt. Mittel.
10 Hg	2000	81,97	81,91	81,88	82,03
6 N	84	3,44	3,30	3,45	
20 O	320	13,11			
2 H^2O	36	1,48		1,73	2,1
$5Hg^2O,3N^2O^5,2H^2O$	2440	100,00			

Lefort giebt die Zusammensetzung $2Hg^2O,N^2O^5,2H^2O$; Gerhardt nimmt die Formel $2Hg^2O,N^2O^5,H^2O$ an und betrachtete a, α als eine amorphe Form dieses Salzes. Nach Ihm sind nämlich alle durch Zersetzung in der Hitze ausgeführten Bestimmungen des Quecksilbers (welches Lefort als Metall, Gerhardt als Metall oder Oxyd, Marignac als Oxyd wog) durch Verdampfen von Quecksilber 1 bis 1,5 Proc. zu niedrig ausgefallen. Hiergegen darf aber eingewendet werden 1. daß ein solcher Verlust bei der Anordnung, welche Marignac anwandte, kaum denkbar ist; 2. daß Marignac jedenfalls einen größeren Quecksilbergehalt in α als in β fand; 3. daß Gerhardt's eigene so wie Marignac's Bestimmungen für das neutrale Salz ganz mit denen Mitscherlich's stimmen, und daß Letzterer das Quecksilber sowohl durch Zersetzung in der Hitze wie mittelst Zinnchlorür bestimmte; 4. daß Marignac's Stickstoffbestimmungen, welche für die streitigen Salze mit sehr großen Mengen Substanz ausgeführt wurden, jedenfalls unabhängig von möglichen Fehlern der Quecksilberbestimmungen sind. S. M. J.

γ. $4Hg^2O,3N^2O^5,H^2O$. — 1. Erwärmt man überschüssiges Quecksilber gelinde mit Salpetersäure, verdünnt mit 2 bis 3 M. Wasser und decantirt, nachdem die Einwirkung schwächer geworden, so setzt die Flüssigkeit ziemlich große prismatische Krystalle des neutralen Salzes ab, welche mit der Mutterlauge und überschüssigem Quecksilber erwärmt sich auflösen und beim Erkalten Salz γ abscheiden. Wird dieses wieder mit der Mutterlauge und Quecksilber erwärmt, so erhält man schließlich Krystalle von β. Zuweilen erhält man unmittelbar nach dem neutralen Salz Krystalle von β; bisweilen sogar zuerst β, dann neutrales Salz. Ueberhaupt scheint sich die Verbindung γ am schwierigsten zu bilden; conc. Flüssigkeiten scheinen für ihre Bildung am günstigsten zu sein. Marignac. Auch nach Gerhardt setzt die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure häufig statt des neutralen Salzes gerade rechtwinklige Prismen ab, welche in der sauren Mutterlauge ihre Form ändern und in neutrales Salz übergehen. — 2. Man kocht 1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. mit 5 Th. Wasser und überschüssigem Quecksilber 5 oder 6 Stunden und ersetzt das verdampfte Wasser. Bei kürzerem Kochen setzt sich Salz β ab. Lefort. — Vollständig farblose, glänzende und durchsichtige platte Nadeln oder Prismen; die Krystalle sind immer lang und dünn und gehören dem rhombischen System an. Nach der ihnen von Rammelsberg (*Krystallogr. Chemie*, Berlin 1855, 118) gegebenen Stellung sind sie nach der Brachydiagonale ausgedehnt. Die einfachsten Krystalle zeigen in der Zone derselben das Brachydoma 1/2 P∞̆, so wie das basische Pinakoid und sind hinten und vorn durch ∞P∞̄ geschlossen. An anderen Krystallen erscheint noch die Pyramide P und als schmale Abstumpfung zwischen ∞P∞̄ und oP das Makrodoma P∞̄; bisweilen außerdem noch das Brachy-

doma $P\breve{\infty}$ und die Pyramide $P\breve{2}$. P = 105°56′, 87°10′ (Polkanten), 140°50′ (Mittelkante). $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) = 58°12′; $^1/_2 P\breve{\infty} : {}^1/_2 P\breve{\infty}$ (an den Enden der Makrodiagonale) =* 83°52′; $P\bar{\infty} : {}^1/_2 P\breve{\infty}$ = 161°2′; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) = 49°40′; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ = *130°20′ (an den Enden der Brachydiagonale); $P : \infty P\bar{\infty}$ = 136°25′; P : 0P = 109,35′; $P : P\breve{\infty}$ = 133°35′; $P : P\bar{\infty}$ = 142°58′; $P\breve{2} : \infty P\breve{\infty}$ = 120°5′; $P\breve{2}$: 0P = 103°25′; $P\breve{2} : P\bar{\infty}$ = 123°32′; $P : P\breve{2}$ = 160°34′. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 325). — Verwittert weder an der Luft noch im Vacuum. Bei 100° erhalten die Krystalle sich einige Zeit, werden dann gelb und verlieren an Gewicht. MARIGNAC.

			LEFORT. (Mittel).	GERHARDT. (Mittel).	MARIGNAC. (Mittel).
8 Hg	1600	79,76	79,67	79,14	79,31
6 N	84	4,19	4,05		4,32
19 O	304	15,15			
H^2O	18	0,90		1,9	1,22
$4Hg^2O, 3N^2O^5, H^2O$	2006	100,00			

LEFORT giebt die Formel $6\,Hg^2O, 4\,N^2O^5, 3\,H^2O$; das Ergebniß seiner Analysen paßt besser zu MARIGNAC's Formel, auch beweisen von DESCLOIZEAUX an LEFORT's Krystallen ausgeführte Messungen, wie MARIGNAC mittheilt, die Identität der beiden untersuchten Salze. GERHARDT giebt unter denselben Voraussetzungen wie für β die Zusammensetzung $3Hg^2O, 2N^2O^5, H^2O$.

Wahrscheinlich mit diesem Salze einerlei ist das von C. G. MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 387) beschriebene. Es wird erhalten: 1. Bei längerem Stehen von überschüssigem Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure, bis die zuerst gebildeten Krystalle des neutralen Salzes durch die des basischen ersetzt sind. — 2. Bei gelindem Erwärmen des neutralen Salzes mit Quecksilberoxydul und schwach salpeters. Wasser. Die nach (1) und (2) erhaltenen Krystalle sind gleich zusammengesetzt, zeigen aber eine verschiedene Krystallform. Beide lösen sich in wenig Wasser unzersetzt; mit mehr kaltem oder heißem Wasser zerfallen sie in gelbes Salz a, α und sich lösendes saures. Mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben geben sie ein quecksilberfreies Filtrat und ein Gemenge von Kalomel und Oxydul. Sie halten (1) 78,89 Proc. Quecksilber und 3,68 Stickstoff; (2) 79,6 Proc. Hg und 3,68 N. MITSCHERLICH nimmt für beide die Formel $3\,Hg^2O, 2\,N^2O^5, 3\,H^2O$ an. — GERHARDT widerspricht der Annahme einer Dimorphie, indem Er vermuthet, daß MITSCHERLICH, der das Salz a, β nicht kannte, es mit diesem verwechselt habe. Nach GERHARDT bildet sich auch auf MITSCHERLICH's Weise (2) Salz β. MITSCHERLICH's Stickstoffbestimmung paßt gut hiermit, aber die Differenz im Quecksilbergehalt scheint, selbst bei GERHARDT's Voraussetzung, allzu groß, und MITSCHERLICH erhielt durch Zersetzen in der Hitze und mit Hülfe von Zinnchlorür dieselben Zahlen.

b. *Neutrales*. — 1. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter (1 Vol. Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 1 bis 2 Vol. Wasser, LEFORT) Salpetersäure zusammen, bis sich kurze Säulen gebildet haben. Bei längerem Stehen würden sich diese in basisches Salz verwandeln. S. oben. MITSCHERLICH. — 2. Dieses Salz schießt gewöhnlich zuerst an, wenn man überschüssiges Quecksilber mit Salpetersäure, die mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnt ist, gelinde erwärmt, nachdem die Einwirkung größtentheils vorüber ist, abgießt und erkältet. Vergl. a, γ. MARIGNAC. LEFORT kocht Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 1 bis 2 Vol. Wasser mit überschüssigem Quecksilber zur Hälfte ein. Löst man Quecksilber in einem Ueberschuß warmer verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten oder Abdampfen dieses Salz in Form rhombischer Tafeln aus. In anderen Fällen besteht die erste Krystallisation aus geraden Prismen von a, γ, welche sich indeß beim Liegen in der sauren Mutterlauge in b verwandeln. GERHARDT. — 3. Man löst eines der basischen Salze in verdünnter Salpetersäure und verdunstet zum Krystallisiren. LEFORT. — 4. Man löst Quecksilber in starker erhitzter Salpetersäure, dampft die Lösung, welche zu-

gleich Oxydsalz hält, zur Trockne, verreibt Quecksilber mit dem Rückstande und wenig Wasser, löst in heißem Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure, filtrirt und erkältet zum Krystallisiren. BUCHOLZ. — Kurze, wasserhelle Säulen. MITSCHERLICH. Rhombische Tafeln, von einem monoklinischen Prisma sich ableitend; zuweilen, besonders aus oxydhaltenden Lösungen, erhält man gefurchte, nach der schiefen Basis spaltbare sechsseitige Prismen. GERHARDT. Rhomboeder. LEFORT. Die Krystalle sind monoklinisch. In der Regel von pyramidalem Habitus, indem die Hemidomen P∞ und -P∞, sammt dem Klinodoma P$\grave{\infty}$ ein scheinbares Oktaeder bilden, dessen Mittelkanten durch die Pinakoide ∞P und ∞P$\grave{\infty}$ abgestumpft sind. Untergeordnet treten ∞P und die Hemipyramide P auf. Bisweilen gewinnen aber das Hemidoma P∞ und das Klinopinakoid ∞P$\grave{\infty}$ eine solche Ausdehnung, daß die Krystalle als langgestreckte rechtwinklich vierseitige Prismen erscheinen. Da die Winkel —P∞ : ∞P∞ und —P∞ : P$\grave{\infty}$ unter einander wenig differiren, so können die Krystalle auch das Ansehen von Rhomboedern bekommen, wo dann —P∞ als 0R, ∞P∞ und die beiden P$\grave{\infty}$ als R erscheinen. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *83°40; ∞P : ∞P∞ = 131°50′; ∞P : ∞P$\grave{\infty}$ = 138°10′; ∞P∞ : —P∞ = *134°45′; ∞P∞ ; P∞ = 116°35′; P∞ : —P∞ = *108°40′; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (oben) = 102°2′; P : P (klinod. Polkante) = 106°36′; P : P∞ = 143°18′; P : P$\grave{\infty}$ = 126°18′; P : ∞P$\grave{\infty}$ — 126°42′; ∞P∞ : P$\grave{\infty}$ = 100°41′; ∞P : —P∞ = 118°0′; ∞P : P∞ = 107°22′; P$\grave{\infty}$: —P∞ = 131°48, MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 321). GERHARDT (*Ann. Pharm.* 72, 75). MARIGNAC bezeugt ausdrücklich, daß die von LEFORT dargestellten, von DESCLOISEAUX aus Mangel an gutem Beobachtungsmaterial für rhomboedrische Combinationen ausgegebenen Krystalle dieser Verbindung angehören und, wie oben angegeben, zu deuten sind. — Verwittert allmählich an trockner Luft, bisweilen luftbeständig. Hält gewöhnlich viel Mutterlauge eingeschlossen. MARIGNAC. Verliert alles Wasser an der Luft, LEFORT, rascher im Vacuum neben Vitriolöl. LEFORT. MARIGNAC. Schmilzt leicht, GERHARDT, bei 70° LEFORT. — Zerfällt in der Hitze in Untersalpetersäure und Quecksilberoxyd. $Hg^2.O^2(NO^2)^2 = 2HgO + N^2O^4$. — Verpufft schwach, aber mit lebhafter Flamme, auf glühenden Kohlen. Es verpufft mit Phosphor gemengt heftig unter dem warmen Hammer. BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 27, 74). — Mit Kochsalz und Wasser liefert es ein Filtrat, weder Quecksilber noch freie Säure haltend, und läßt Kalomel. C. G. MITSCHERLICH. — Es löst sich in wenig warmem Wasser vollständig; mit mehr Wasser behandelt löst es sich als saures Salz unter Abscheidung von Salz a, α und wird dann noch weiter zersetzt. In Wasser, welches wenig Salpetersäure hält, löst es sich völlig als saures Salz (*kaltbereitete Quecksilberlösung*), welches die Haut im Lichte dauerhaft purpurn, dann schwarz färbt, sich an der Luft oxydirt, PROUST, und mit Blausäure metallisches Quecksilber abscheidet, SCHEELE (*Opusc.* 2, 165), wobei gleichzeitig Quecksilbercyanid gebildet wird. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 21, 149).

Im Vacuum.			MARIGNAC. (Mittel).
Hg^2O	416	79,39	79,07
2 N	28	5,34	5,56
5 O	80	15,27	
Wasser			0,54
$Hg^2.O^2.(NO^2)^2$	524	100,00	

Gepulvert u. gepreßt.			MITSCHERLICH.	GERHARDT.	MARIGNAC.
2 Hg	400	71,43	70,94	71,05	
2 N	28	5,00	5,07		
6 O	96	17,14			
2 H^2O	36	6,43			6,73
$Hg^2.O^2(NO^2)^2,2H^2O$	560	100,00			

LEFORT, welcher 69,0 Proc. Quecksilber und 7,25 bis 6,93 Stickstoff im gewässerten Salze fand, gab die Formel $4(Hg^2.O^2.[NO^2]^2), 11H^2O$. Nach Ihm verliert das Salz 7,13 Proc. Wasser im Vacuum neben Schwefelsäure (9 At. = 7,06), aber LEFORT

giebt keine Wasserbestimmung für das getrocknete Salz. Die von MARIGNAC gefundene kleine Wassermenge (0,54 Proc.) ist offenbar zufällig.

E. *Salpetersaures Quecksilberoxydulоxyd*. — Das salpeters. Quecksilberoxydul färbt sich bei längerem Aufbewahren durch theilweise höhere Oxydation gelb. 1. Man kocht 2 Th. Quecksilber mit 3 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis das Metall vollständig aufgelöst ist. Schon hierbei beginnt das gelbe Salz sich abzusetzen. Erhält man die Flüssigkeit nahe beim Kochpunkte, so scheidet sich noch wenig aus; zuletzt fällt weißes salpeters. Oxydul nieder. WITTSTOCK (bei BROOKS). — Beim Verdampfen des gelösten salpeters. Quecksilberoxyduls bedeckt sich die Schale da, wo die Hitze etwas stärker ist, mit hellgelbem Salz. GERHARDT. — 2. Man schmilzt neutrales salpeters. Quecksilberoxydul, wo sich unter Stickstoffoxydentwicklung dasselbe Salz bildet. GERHARDT. Dieses ist wiederholt für salpetrigs. Quecksilberoxydul gehalten (III, 805). — Wasserfrei; verliert bei 100° nur etwas Verknisterungswasser, wird gleichzeitig dunkler gelb, beim Erkalten wieder heller. Verändert sich selbst bei 200° nur unerheblich, erst bei 260° giebt es rothe Dämpfe, wird dunkelroth und läßt bei etwas höherer Temperatur Quecksilberoxyd. — Mit Kochsalz zusammengerieben, wird es allmählich braunroth, Wasser zieht dann Quecksilberchlorid aus. Auch sehr verdünnte Salzsäure zieht Quecksilberchlorid aus und läßt Chlorür. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser an der Luft geht salpeters. Quecksilberoxydul in Lösung unter Abscheidung von Oxyd und Metall; bei Luftabschluß wird dagegen salpeters. Quecksilberoxyd mit Spuren von Oxydul gelöst und der Rückstand hält beide Oxyde. Bei Digeriren mit kohlens. Baryt und Wasser geht alle Salpetersäure in Lösung. BROOKS (*Pogg.* 66, 63).

			BROOKS (Mittel).
Hg^2O	416	43,51	43,56
2 HgO	432	45,19	44,76
N^2O^5	108	11,30	11,31
$Hg^2O,2HgO,N^2O^5$	956	100,00	99,63

F. *Salpetersaures Quecksilberoxyd*. — a. *Basisch*. — Die von KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 236) und noch früher von GROUVELLE beschriebenen gelben basischen Salze haben nicht den Charakter chemischer Verbindungen. Sie waren außerdem wahrscheinlich oxydulhaltig. — *α*. $3HgO,N^2O^5,H^2O$. — 1. Man wäscht die basischen Salze a, *β*, *αα* oder b, *α* mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr sauer ist. — 2. Man erhitzt eins der salpeters. Quecksilberoxyde, bis eine weiße Masse bleibt, pulvert diese und wäscht sie 7 bis 8 Mal mit kaltem Wasser. — Weißes krystallisches Pulver, verliert erst bei 120° 2,62 Proc. schwach saures Wasser. Auch das wasserfreie Salz ist weiß, fängt bei 260° an sich zu zersetzen, zerfällt lebhaft erst beim Siedpunkte des Quecksilbers und färbt sich, wenn erhebliche Menge salpetriger Säure entwichen sind. Beim Waschen mit kaltem Wasser wird es nach einiger Zeit rosa, allmählich dunkler und schließlich zu rothem Oxyd. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 361). Kochendes Wasser wirkt rascher. Vgl. Quecksilberoxyd (III, 746). Dies fanden schon BRUGNATELLI und MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 397). Wässriges schwefels. Kali oder Natron bilden basisch-schwefels. Quecksilberoxyd, neutrales chroms. Kali erzeugt das entsprechende chroms. Salz. Chloralkalimetalle bilden ein purpurrothes Oxychlorid $3HgO,HgCl^2$: $6(3HgO,N^2O^5) + 12KCl = 4(3HgO,HgCl^2) + 2HgCl^2 + 12K.O.NO^2$. MILLON.

	Neben Schwefelsäure.		Millon (Mittel).
3 Hg	600	77,52	77,34
2 N	28	3,62	3,51
8 O	128	16,54	
H^2O	18	2,32	2,62
$3HgO,N^2O^5,H^2O$	774	100,00	

β. $2HgO,N^2O^5$. — *αα. Mit 1 At. Wasser.* — 1. Man löst Quecksilberoxyd bis zur Sättigung in mit 1 Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., oder 2. in nicht verdünnter. In diesem Fall werden die Krystalle an der Luft feucht und halten etwas saures Salz. — 3. Man stellt gelbes Quecksilberoxyd mit einem Ueberschuß der sauren Lösung c 50 Tage hin. — Im reinen Zustande fast luftbeständige, wenig feucht werdende Nadeln. Millon.

			Millon. (1)	(2)	(3)
2 Hg	400	71,68	71,62	70,22	71,08
2 N	28	5,02	5,00		
7 O	112	20,07			
H^2O	18	3,23			
$2HgO,N^2O^5,H^2O$	558	100,00			

Ist dieses Salz von *β* verschieden? S. M. J.

ββ. Mit 2 At. Wasser. — Krystallisirt beim Abdampfen und Erkälten der sauren Lösung von b in wasserhellen langen Säulen und Nadeln, nach Kane von metallischem nicht saurem Geschmack. Rhombisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von ∞P$\bar{\infty}$; durch das Auftreten von 0P und ∞P∞ erhalten die Tafeln rechteckigen Umriß. Außer diesen Flächen erscheinen noch in der Zone der Brachydiagonale P$\breve{\infty}$ und ½P$\breve{\infty}$; in derjenigen der Hauptaxe ∞P und ∞P$\breve{2}$; ferner die Pyramiden P, 2P$\breve{2}$ und 2P$\bar{2}$. —P = 134°48′, 113°8′ (Polkanten), 84°24′ (Mittelkante); 2P$\breve{2}$ = 100°26′; 123°24′ (Polkanten), 103°50′ (Mittelkante); 2P$\bar{2}$ = 147°42′, 74°18′ (Polkanten), 115°10 (Mittelkante); ∞P : ∞P = 110°12′; ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 145°6′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 124°54′; ∞P$\breve{2}$: ∞P$\breve{2}$ = 70°16′; ∞P$\breve{2}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 125°8′; ∞P$\breve{2}$: ∞P$\breve{\infty}$ = *144°22′; ∞P = ∞P$\breve{2}$ = 160°2′; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = 125°10′; P$\breve{\infty}$: 0P = 152°35′; P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 117°25′; ½P$\breve{\infty}$: ½P$\breve{\infty}$ (oben) = 150°26′; ½P$\breve{\infty}$: 0P = 165°28′; ½P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 104°32′; ½P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 167°7′; P : ∞P$\breve{\infty}$ = 123°26′; P : ∞P$\bar{\infty}$ = 112°36′; P : 0P = 137°48′; P : ∞P = 132°12′; P : P$\breve{\infty}$ = 146°34′; 2P$\breve{2}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 118°13′; 2P$\breve{2}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 129°47′; 2P$\breve{2}$: 0P = *128°5′; 2P$\breve{2}$: P = 162°49′; 2P$\bar{2}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 142°51′; 2P$\bar{2}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 106°9′; 2P$\bar{2}$: 0P = 122°25′; 2P$\bar{2}$: P = 160°36′. Sehr vollkommen spaltbar nach ∞P$\breve{\infty}$, weniger nach ∞P$\bar{\infty}$, noch weniger nach ∞P$\breve{2}$. Marignac (*Recherches sur les formes crist.* Genève 1855, 57); *Rammelsberg*, *Neueste Forschungen*, Leipzig 1855, 57). Zerfällt beim Erhitzen in, zum Theil zersetzte, wässrige Salpetersäure und in Quecksilberoxyd. Mit Kochsalz, dann auch mit Wasser zerrieben, liefert es gelöstes Quecksilberchlorid und unlösliches rothes Pulver (Quecksilberoxychlorid). Mitscherlich (*Pogg.* 9, 398). Mit kaltem Wasser giebt es gelbes basisches Salz (wahrscheinlich ein Gemenge von *a* und Oxyd) und sich lösendes neutrales. Der wässrige Auszug giebt beim Abdampfen und Erkalten wieder Salz *ββ*. Kane. Beim Kochen mit Wasser erhält man zuletzt reines Quecksilberoxyd. Mitscherlich. — Zerfließt an feuchter Luft. Donovan. Kane. Löst sich in salpetersäurehaltendem Wasser.

			Mitscherlich.	Marignac.
2 Hg	400	69,45	70,26	68,47
2 N	28	4,86	4,88	5,015
7 O	112	19,44		
2 H^2O	36	6,25		
$2HgO,N^2O^5,2H^2O$	576	100,00		

$\gamma\gamma$. $2HgO,N^2O^5,3H^2O$. — Die durch Schmelzen von b, β entstehende Flüssigkeit setzt bald kurze farblose durchsichtige Krystallnadeln ab, die an der Luft weiß und undurchsichtig werden. Auf Zusatz von Wasser wird das Salz weiß. DITTEN (*Das chem. Laborat. d. Universität Christiania*, Christiania 1854, 81; *J. B.* 1854, 366).

			DITTEN (Mittel).
2 HgO	432	72,72	72,82
N^2O^5	108	18,18	
3 H^2O	54	9,10	9,15
$2HgO,N^2O^5,3H^2O$	594	100,00	

b. *Neutrales*. — Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure; durch Kochen von Quecksilber oder salpeters. Quecksilberoxydul mit überschüssiger Salpetersäure, bis eine verdünnte Probe weder durch Kochsalz noch durch Cyanwasserstoffsäure getrübt wird. — α. $2Hg.O^2.(NO^2)^2,H^2O$. — Schießt beim Verdunsten der Lösung neben Vitriolöl oder Kalk in großen Krystallen (Anal. a) oder Krystallkrusten (Anal. b) an und wird aus der durch Abdampfen möglichst conc. Lösung durch rauchende conc. Salpetersäure als Krystallbrei gefällt. — Zerfließlich. Verliert bei sehr langem Stehen neben Vitriolöl Salpetersäure, so daß der Rückstand 62,4 bis 63,2 Proc. Hg hält. MILLON. — β. $Hg.O^2.(NO^2)^2,8H^2O$. — Von REGNAULT (*Cours élément.* 3. Edit. Paris 1851, 3, 222) bemerkt. Krystallisirt aus der möglichst neutralen und conc. Lösung bei — 15° in klaren farblosen rhombischen Tafeln, bis zu $1^1/_2$ Zoll lang. Doch hält nach MILLON die möglichst conc. Lösung nicht so viel Wasser wie dieses Salz. Winkel der rhombischen Säule etwa 67°. — Die Krystalle schmelzen in warmem Zimmer sogleich zur farblosen Flüssigkeit, wobei sich die Temp. auf 6°C erhält. Aus der Flüssigkeit setzen sich bald Krystalle von $\alpha, \beta, \gamma\gamma$ ab. DITTEN.

		α.	MILLON. a.	b.	c.
2 Hg	400	60,06	60,16	62,6	60,71
4 N	56	8,41	8,33		8,30
12 O	192	28,83			
H^2O	18	2,70			
$2Hg.O^2.(NO^2)^2,H^2O$	666	100,00			

		β.	DITTEN (Mittel).
HgO	216	46,15	45,50
N^2O^5	108	23,08	22,50
8 H^2O	144	30,77	31,41
$Hg.O^2.(NO^2)^2,8H^2O$	468	100,00	99,41

c. *Lösung. Heißbereitete Quecksilberlösung.* — Die zum Syrup eingeengte Lösung zeigt nach PROUST 3,47 spec. Gew. Sie hält nach MILLON, nachdem sich Krystalle oder Krusten von b, α abgesetzt haben, constant 55,82 bis 57,29 Proc. Quecksilber, 7,45 bis 7,67 Proc. Stickstoff (Rechn. für $Hg.O^2.[NO^2]^2,2H^2O$ = 55,25 u. 7,74). Einmal sah MILLON die in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrte Flüssigkeit nach mehreren Monaten völlig fest werden. — Die Flüssigkeit schmeckt sehr scharf metallisch und färbt die Haut, wenn das Licht einwirkt, schwarzroth. Bei weiterem Abdampfen (wobei Säure entweicht) und Erkälten liefert sie Krystalle von a, β, $\beta\beta$. Auch wenn man wässriges Quecksilberchlorid durch die richtige Menge salpeters. Silberoxyds fällt und das Filtrat abdampft, so schießt Salz a, β, $\beta\beta$ an. C. G. MITSCHERLICH. Aus der conc. Lösung fällt Wasser gelbes basisches Salz (?); die verdünnte säurereichere Lösung wird durch weiteren Wasserzusatz nicht mehr gefällt. — Die Lösung nimmt mit Leichtigkeit Quecksilberjodür, -Bromür und -Chlorür auf; hieraus fällt nur ein solcher Ueberschuß von Kochsalz, daß dadurch alles salpeters. Queck-

silberoxyd in Quecksilberchlorid verwandelt wird, Kalomel. Auch Quecksilberjodid, SCHLESINGER, sowie Jod-, Brom-, Chlor-, Cyan- und Schwefelcyansilber lösen sich in der salpeters. Quecksilberoxydlösung. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317).

G. *Quecksilberammonium.* HgH^6N^2. — Flüssiges Ammoniak wirkt auf Quecksilber selbst bei längerer Berührung nicht ein. Wird aus Natriumammonium und Quecksilberchlorid wie Zinkammonium (III, 35) erhalten. — Tiefblaue, stark metallglänzende Flüssigkeit. Ist der Chlorsilberschenkel stets in ein siedendes Chlorcalciumbad getaucht, so tritt das Zerfallen des in dem anderen Schenkel befindlichen Quecksilberammoniums bei 12 bis 15° erst nach einem Tage ein. Dabei durchzieht das Quecksilber das gleichzeitig gebildete Chlornatrium als schwarzgraue unzusammenhängende Masse. Diese giebt nach dem Oeffnen der Röhre noch viel Ammoniak ab, erwärmt sich in Wasser geworfen beträchtlich und läßt sich erst nach dem Kochen schwierig zu Quecksilberkugeln vereinigen. WEYL.

H. *Ammoniumamalgam.* — a. *Festes.* — Eine Verbindung von überschüssigem Quecksilber mit Ammonium. — Gleichzeitig von BERZELIUS u. PONTIN und von SEEBECK entdeckt. — *Bildung.* 1. Auf galvanischem Wege. a. Man bringt conc. Ammoniakwasser in den Kreis der Volta'schen Säule, so daß Quecksilber als negativer Pol mit ihm in Berührung ist. BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* 6, 260). b. Man elektrisirt auf ähnliche Weise eine Schale von kohlens. (oder salzs. H. DAVY, schwefels., GAY-LUSSAC u. THENARD, oder phosphors.) Ammoniak, in der sich das mit dem negativen Pol verbundene Quecksilber befindet, und welche auf einer positiv elektrisirten Metallplatte ruht. SEEBECK (*A. Gehl.* 5, 482). Es entwickelt sich am +Pole Sauerstoff oder bei Salmiak Chlor und am —Pole fast kein Gas. — c. Man stellt in eine Glasschale ein aus dem Boden einer Thonzelle gebildetes Schälchen auf ein niedriges Dreieck, gießt in beide Quecksilber, darüber Salmiaklösung und taucht den +Pol einer Batterie von 6 bis 10 GROVE'schen Elementen in das Quecksilber der Glasschale, den —Pol in das des Thonschälchens. Das Anschwellen erfolgt am —Pol langsam und ohne Gasentwicklung, so lange der Punkt der Sättigung nicht erreicht ist. LANDOLT (*Ann. Pharm. Suppl.* 6, 346; *J. B.* 1868, 181). Wird hierbei mit Quecksilber getränkter Platinschwamm statt des Quecksilbers angewandt, so entwickelt sich nur Gas, ohne daß Amalgam gebildet wird. WETHERILL (*Sill. Am. J.* [2] 40, 160; *J. B.* 1865, 277). — 2. Man bringt Kalium-, Natrium- oder Bariumamalgam mit einem befeuchteten Ammoniaksalze (ein trocknes wird auch nach PFEIL u. LIPPMANN nicht zersetzt), oder seiner wässrigen Lösung, oder mit conc. wässrigem Ammoniak zusammen. H. DAVY (*Phil. Trans.* 1808, 353; 1810, 55; *Gilb.* 33, 246; 37, 183). $KHg^x + NH^4Cl = NH^4.Hg^x + KCl$. Hierbei bleibt etwas Kalium oder Natrium im Ammoniumamalgam und macht es haltbar. H. DAVY. — Natriumamalgam wirkt kräftiger auf Salmiak als Kaliumamalgam. Man erhitze ein Th. Natrium mit 100 Quecksilber unter Steinöl, bis sich das Amalgam gebildet hat, stelle dasselbe hin, bis Nadeln daraus angeschossen sind, gieße den flüssig gebliebenen Theil ab, und gieße über das nadelförmige Amalgam in einem Uhrglase eine dünne Schicht gesättigter Salmiaklösung. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 302; 3, 281). Die gesättigte Lösung von salzs. Trimethylamin verhält sich wie Salmiak, das schwammige Amalgam zerfällt jedoch sehr schnell unter Wasserstoffentwicklung. PFEIL u. LIPPMANN (*Sill. Am. J.* [2] 42, 72; *J. B.* 1866, 144). Nach LANDOLT bildet die salmiakfreie Lösung kein Amalgam. Gesättigte Lösungen von salzs. Anilin, Coniin, Morphin, oder Chinin, sowie von essigs. Rosanilin bewirken mit Natriumamalgam reichliche Wasserstoffentwicklung, ohne Amalgam zu bilden. PFEIL u. LIPPMANN. Dagegen bildet reines ammo-

niakfreies oxals. Methylamin nach (1) und beim Schütteln oder Erwärmen nach (2) einen dem Ammoniumamalgam ganz ähnlichen Körper. WETHERILL (*Sill. Am. J.* (3) 1, 369; *Chem. Centr.* 1871, 357).

In allen diesen Fällen schwillt das Quecksilber bis zum 5-fachen, GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherches* 1, 52; *Gilb.* 35, 133; 36, 217), zum 8- bis 10-fachen, H. DAVY, zum 20-fachen Volum an. BÖTTGER. — Unter 0° erstarrt es und krystallisirt in Würfeln. H. DAVY. Durch ein verdunstendes Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether stark erkältet, wird es unter Zusammenziehung aber ohne Gasentwicklung spröde, von dunkelgrauem, wenig glänzenden Bruch, und hält sich in diesem Zustande unzersetzt, aber beim Aufthauen entwickelt es Gas. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 98; *Pogg.* 49, 210). — Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz, die Farbe des Quecksilbers, ist leichter als Wasser, und zeigt sich nach (1, a) erhalten baumförmig krystallisch. BERZELIUS. — Sich selbst überlassen, zerfällt es bald in Quecksilber und in ein Gemenge von 2 M. Ammoniakgas und 1 M. Wasserstoff.

Durch Elektricität gebildetes Amalgam zerfällt in 1 M. Quecksilber auf 4 M. Ammoniakgas und 2 M. Wasserstoff. H. DAVY. Also auf 75333 Th. Quecksilber 17 Th. Ammoniak und 1 Th. Wasserstoff. Durch Kalium erzeugtes Amalgam, dessen Volum das 5-fache des angewandten Quecksilbers beträgt, zerfällt bei der Zersetzung in 1 M. Quecksilber auf 3,47 M. Wasserstoff und 8,67 M. Ammoniakgas, oder dem Gewicht nach in 1800 Th. Quecksilber auf 1 Th. Stickstoff und Wasserstoff. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Nach (1, c) dargestelltes, rasch mit kaltem Wasser gewaschenes Amalgam gab mit Salzsäure auf 1 M. Wasserstoff 2,15 bis 2,4 M. Ammoniak. 100 Th. Quecksilber nahmen in verschiedenen Versuchen 0,054 bis 0,09 Ammonium auf. LANDOLT.

Die Zersetzung erfolgt nicht in dem durch Kohlensäure stark erkälteten Ammoniumamalgam, GROVE; aber sie erfolgt bei —29 so schnell wie bei gewöhnlicher Temperatur. H. DAVY. — Das durch Elektricität erzeugte Amalgam zersetzt sich, sobald es aus dem elektrischen Kreise genommen wird, BERZELIUS; das durch Kalium oder Natrium dargestellte Amalgam hält sich länger, weil es noch etwas von diesen Metallen enthält. GAY-LUSSAC u. THENARD. Vorzüglich lange hält es sich, wenn es in ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäß eingeschlossen wird. BERZELIUS. — Die Zersetzung erfolgt auch unter fettem Oel. H. DAVY. — Sie wird befördert durch Schütteln des Körpers für sich oder mit Quecksilber, durch Berührung mit Steinöl und vorzüglich mit Weingeist oder Aether. GAY-LUSSAC u. THENARD. Beim Pressen entweichen Gasbläschen und metallisches Quecksilber bleibt. WETHERILL.

Bei der Zersetzung an der Luft zeigen sich dieselben Erscheinungen, ohne daß dabei Sauerstoff absorbirt oder kohlens. Ammoniak erzeugt würde. Im Wasser zersetzt es sich in Quecksilber, wässriges Ammoniak und Wasserstoff, im salzs. Gase in Quecksilber, Salmiak und Wasserstoff, im Vitriolöl in Quecksilber, schwefels. Ammoniak und Schwefel. H. DAVY. — Sein Verhalten gegen Metallsalzlösungen zeigt keine Aehnlichkeit mit dem des Kalium- oder Natriumamalgams. So zerfällt es in wässrigem salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd oder Eisenchlorid in gewöhnlicher Weise, ohne eine Spur dieser Metalle zu reduciren. LANDOLT. Daraus folgt jedoch nur, daß das freie Ammonium sich in Quecksilber unter Wärmeabsorption lösen würde. Da nämlich Kalium- und Natriumamalgam aus Ammoniaksalzen Ammoniumamalgam bilden, so ist Ammonium ein verhältnißmäßig ziemlich negatives Metall; durch seine Lösung in Quecksilber absorbirt es aber so viel chemisches Wirkungsvermögen, daß es wie Kalium oder Natrium eher Wasser als gelöste Salze zersetzt. GUNNING (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 19). — Nach WETHERILL ist das Ammoniumamalgam nur ein durch Gas aufgeblähter Quecksilberschaum, u. a. weil man durch Druck das Gas auspressen kann; so auch nach PFEIL u. LIPPMANN, weil nur die gasförmigen, nicht die bei gewöhnlicher Temperatur festen und flüssigen Ammoniake (s. o.) Amalgam bilden, und nach SEELY (*Chem. News* 21, 265; *J. B.* 1870, 264), weil das Volum des Quecksilbers durch die Amalgambildung um das Zehnfache und mehr zunimmt, das Gewicht nur um 0,001 bis 0,002; weil die Oberfläche des Amalgams weniger spiegelnd als die des Quecksilbers ist, und weil es sich durch Druck bis zu dem ursprünglichen Volum des Quecksilbers zusammenpressen läßt und beim Nachlassen des

Drucks wieder sein früheres Volum und Ansehen annimmt. — Für die entgegengesetzte Ansicht, daß das Amalgam eine wirkliche Metalllegirung ist, spricht zuerst, daß nach allen Beobachtern Wasserstoff und Ammoniak in dem Amalgam immer im Volumverhältniß 1 : 2 vorhanden sind, daß es nach Davy und Berzelius zu krystallisiren vermag, ferner nach Gallatin (*Phil. Mag.* [4] 38, 57; *J. B.* 1869, 228), daß der durch Zersetzung des Amalgams freiwerdende Wasserstoff sich in statu nascendi befindet, indem er mit gewöhnlichem Phosphor (nicht selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoff bildet, während freier Wasserstoff nicht auf Phosphor einwirkt. Auch läßt sich nach Gallatin auf ähnliche Weise wie das Ammoniumquecksilber ein Ammoniumwismuth darstellen. S. auch Ammoniumeisen (III, 370).

b. *Flüssiges?* — Das blaue Gemisch von Ammonium und flüssigem Ammoniak (I, 2, 506 u. 507) entfärbt sich beim Schütteln mit Quecksilber, ohne daß letzteres sein Ansehen verändert. Weyl (*Pogg.* 123, 358).

I. *Quecksilberammoniumoxyd.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Das Hydrat b, γ, β lässt sich neben Vitriolöl oder durch Erhitzen nicht ohne Ammoniakverlust entwässern, verliert dagegen im trocknen Ammoniakstrome bei 80° bis 85° 3,82 bis 3,9 Proc. Wasser (2 At. H^2O = 4,01), und wird zu hellbraunem Hydrat b, α; bei 100° und bei Lichtabschluß wird es im trocknen Ammoniakstrome zu dunkelbraunem Anhydrid. Bei zu langem Erhitzen bildet sich leicht explodirendes Stickstoffquecksilber (III, 803), daher ist der Ammoniakstrom zu unterbrechen, sobald sich kein Wasser mehr im kälteren Theil des Trockenrohrs verdichtet. Die letzten Spuren Ammoniak entweichen erst bei mehrstündigem Erwärmen im trocknen Luftstrome auf 60°. — 2. Beim Einwirken von tropfbarem Ammoniak auf Quecksilberoxyd. Unter Anwendung einer zweischenkligen verschlossenen Röhre, deren längerer Schenkel mit Chlorsilberammoniak, deren kürzerer mit Quecksilberoxyd gefüllt ist. Nach halbstündigem Einwirken des flüssigen Ammoniaks ist das gelbe Oxyd zu einem dunkelbraunen, im überschüssigen Ammoniak unlöslichen Körper geworden, welchen man nach dem Oeffnen des Rohrs in einem trocknen Luftstrom bei 100° von Wasser und Ammoniak befreit. So erhält man bei zweckmäßig angeordnetem Versuch 97,82 bis 97,99 Proc. des angewandten Quecksilberoxyds an Quecksilberammoniumoxyd (Rechn. 97,68). Explodirt beim Erhitzen, Stoßen und selbst bei leichtem Reiben in der Achatschale mit großer Heftigkeit. Mit viel feingeriebenem Kupferoxyd gemengt, läßt es sich bei langsam gesteigertem Erhitzen ohne Explosion zersetzen. Trockne Kohlensäure wirkt nicht, Wasser wirkt nach Verlauf eines Tages wie auf b, α. Salzsäure oder Salpetersäure lösen ohne Rückstand. Mit wässrigem Kali oder Chlorkalium längere Zeit gekocht, zersetzt es sich vollständig unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Quecksilberoxyd. Salzsäuregas, über das trockne Oxyd geleitet, zersetzt es schnell und vollständig unter Wärmeentwicklung in Quecksilberchlorid und rasch sublimirenden Salmiak. Weyl (*Pogg.* 121, 601; 131, 539; *J. B.* 1864, 283; 1867, 306). — Nach Weyl ist das von Hirzel dargestellte Stickstoffquecksilber (III, 803) mit diesem Körper identisch.

			Weyl (Mittel). (1)	(2)
4 Hg	800	94,79	95,01	94,96
2 N	28	3,32	3,29	3,29
O	16	1,89		
$(NHg^2)^2O$	844	100,00		

b. *Gewässert.* — Die aus Ammoniak und Quecksilberoxyd entstehenden Verbindungen sind hier der Uebersicht wegen und weil ihre Constitution nicht hinlänglich bekannt ist, als Dimercuriammoniumoxydhydrate zusammengestellt, obwohl β wahrschein-

lich als *Oxydimercuriammoniumoxyd* = $NH^2(Hg.O.Hg).O.NH^2(Hg.O.Hg)$, $\gamma,\alpha\alpha$ als *Oxydimercuriammoniumoxydhydrat* = $NH^2(Hg.O.Hg).O.H$, δ als *einfach-gewässertes Oxydimercuriammoniumoxydhydrat* = $NH^2(Hg.O.Hg).O.H,H^2O$ aufzufassen ist. S. M. J.

— α. $(NHg^2)^2O,H^2O$. — Darstellung s. a. Hellbraun, beständiger als b, γ, $\beta\beta$, jedoch wie dieses explosiv und in Salzsäure leicht löslich. Nimmt unter Wasser bald die gelbe Farbe des Hydrates b, γ, $\beta\beta$ an, tritt dann an das Wasser Ammoniak ab und geht in weißes unlösliches Pulver über. Weyl.

β. $(NHg^2)^2O,2H^2O$. — Bei 130° verliert das Hydrat δ 5,56 Proc. Wasser (Rechn. 5,78), das Hydrat γ, $\alpha\alpha$ 2,35 Proc. (Rechn. 2,00). Die gebildete braune Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion, ist unlöslich in Wasser oder Weingeist, wird kaum merklich durch siedende conc. Kalilauge angegriffen und durch schmelzendes Kalihydrat in Stickstoff, Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Heißes wässriges salpeters. Ammoniumoxyd löst unter lebhafter Ammoniakentwicklung. Die Lösung setzt reichlich weiße Krystalle ab, welche durch Wasser in ein grünlich gelbes Pulver zersetzt werden. Auch wässriger Salmiak, sowie schwefels., essigs. und oxals. Ammoniumoxyd lösen unter Ammoniakentwicklung. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 397).

	Bei 130°.		Millon (Mittel).
4 Hg	800	90,91	90,42
2 N	28	3,18	2,83
O	16	1,82	
2 H^2O	36	4,09	
$(NHg^2)^2O,2H^2O$	880		

γ. $(NHg^2)^2O,3H^2O$. — $\alpha\alpha$. *Braunes*. — Man trocknet das Hydrat δ neben Schwefelsäure, wobei es 3,75 Proc. (2 At. = 3,85) Wasser verliert, Millon, oder man trocknet den noch feuchten Niederschlag δ rasch bei 60°, wobei er sich oberflächlich in weißes kohlens. Salz verwandelt, welches sich jedoch leicht abheben läßt. Hirzel (*Einwirkung d. Quecksilberoxydes auf Ammoniak*, Leipzig 1852, 6; *J. B.* 1852, 420). — Braun, Millon, schwer, erdig, Hirzel, verhält sich im Allgemeinen wie δ. Millon. Entwickelt beim Erhitzen im Glasrohr zuerst Wasser und wird dunkel braunschwarz; bei weiterem Erhitzen verpufft es ohne Explosion mit Zischen, Entwicklung von salpetriger Säure und bei raschem Erhitzen von Quecksilberdämpfen. Auf dem Platinblech erhitzt geräth es zu Anfang der Zersetzung in hüpfende Bewegung. An der Luft nimmt es besonders im feuchten Zustande Kohlensäure auf und wird zu weißem kohlens. Salz. Löst sich nicht in Salpetersäure, zerfällt aber darin zu weißem Pulver; gegen kalte Salzsäure verhält es sich ähnlich, löst sich aber beim Erwärmen klar. Hirzel. — $\beta\beta$. *Gelbes*. — 1. Man sättigt gelbes Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem Ammoniakgase. Hierzu scheint es nothwendig, die zusammengeballte Substanz zu zerreiben und wieder Ammoniak überzuleiten. Wirkt das Ammoniak unter einem Druck von 2,5 Atmosphären, so nimmt das Oxyd schneller (in drei Stunden) 3,95 Proc. Ammoniak auf (Rechn. 3,93). Der kürzere, abwärts gebogene Schenkel eines verschlossenen Glasrohrs hält Chlorsilberammoniak, der längere horizontale ein Platinschiffchen mit dem Quecksilberoxyd. Die Oeffnung desselben ist durch ein Manometer geschlossen. — 2. Man schüttelt Quecksilberoxyd mehrere Stunden mit weingeistigem Ammoniak und trocknet im Ammoniakstrome bei gewöhnlicher Temperatur. — Bei Lichtabschluß bereitet rein gelb, sonst heller.

Im letzteren Falle bleibt beim Lösen in Salzsäure etwas Kalomel. Längere Zeit dem Licht ausgesetzt, scheidet es metallisches Quecksilber ab. Bräunt sich bei raschem Erhitzen und explodirt dann mit großer Heftigkeit. Doch gelingt es bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Luftbade selbst 1 bis 2 g ohne Explosion zu zersetzen. Zieht begierig aus der Luft Kohlensäure an, verliert aber gleichzeitig Ammoniak; auch neben Schwefelsäure geht unter rascher Bräunung Ammoniak fort. — Tritt an Wasser Ammoniak ab und wird zu einem weißen unlöslichen Körper, der beim Erhitzen nicht explodirt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt anscheinend wie Wasser, erwärmte Salzsäure oder Salpetersäure lösen leicht zu Quecksilber- und Ammoniaksalzen. WEYL.

			HIRZEL.	WEYL.	
	b,γ		$\alpha\alpha$	$\beta\beta$(1)	$\beta\beta$(1)
4 HgO	864	96,21	95,86	96,29	95,66
2 NH^3	34	3,79	3,82	3,77	3,79
$(NHg^2)^2O,3H^2O$	898	100,00	99,68	100,06	99,45

Die zweite Analyse WEYL's bezieht sich auf das unter Druck dargestellte Oxyd $\beta\beta$. Nach Ihm verliert diese Verbindung im trocknen Ammoniakstrom bei 110° 5,89 bis 6,18 Proc. Wasser (3 H^2O = 6,01). S. auch a. — Verbindung $\alpha\alpha$ verliert nach MILLON bei 130° 2,35 Proc. Wasser (1 At. = 2,00), und geht in b, β über.

δ. $(NHg^2)^2O,5H^2O$. — 1. Man digerirt Quecksilberoxyd mit wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme. PROUST. KANE (*Pogg.* 42, 383; *Ann. Pharm.* 18, 303) nimmt hierzu gefälltes und getrocknetes Oxyd und digerirt einige Tage in der Kälte oder erhitzt zum Kochen. Frisch gefälltes Oxyd wird momentan angegriffen und viel heller; durch Glühen bereitetes verändert sich erst allmählich, wird gelb, aber selbst nach 5 bis 6 Tagen bei weitem nicht so hell wie das gefällte, auch behält es seine krystallische Form. Das Ammoniak muß frisch über Kalk destillirt sein, völlig frei von Salz- und Kohlensäure; auch müssen die Gefäße ganz damit gefüllt sein, da sich sonst leicht weißes kohlens. Salz bildet. MILLON. HIRZEL kocht mehrere Stunden im langhalsigen Kolben. — 2. Man erwärmt ein Oxydimercurammoniumsalz mit einem großen Ueberschuß von Kali oder Natron. MILLON. — Hellgelbes Pulver, PROUST, PLANTAMOUR, gelbweiß. KANE. Zersetzt sich am Licht. Decrepitirt leicht beim Reiben, jedoch ohne alle Explosion, MILLON, verpufft auf glühenden Kohlen, doch schwächer als Knallgold, PROUST, KANE, zuweilen mit starkem Knall. MILLON. Verliert neben Schwefelsäure 3,75 Proc. Wasser (2 At. = 3,85) und wird zu γ, $\alpha\alpha$; so auch bei 60°, HIRZEL; bei 130° verliert es 5,56 Proc. Wasser (3 At. = 5,78) und wird zu β. Das aus gelbem Oxyd dargestellte verliert sehr leicht, das aus rothem sehr langsam sein Wasser. MILLON. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer Röhre giebt es viel Ammoniak, Stickstoff und Wasser, später Sauerstoff und Quecksilberdampf. KANE. Vgl. γ, $\alpha\alpha$. — Unlöslich in Wasser oder Weingeist. Ammoniak löst nur Spuren. MILLON. S. auch WITTSTEIN (*Repert.* 57, 48). Kalte Kalilauge zersetzt nicht, kochende entwickelt Ammoniak, doch ist die Zersetzung unvollständig. Zieht Kohlensäure aus der Luft an, besonders schnell bei Gegenwart von wässrigem Ammoniak oder Wasser, vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen. Gegen Ammoniaksalze verhält es sich wie b, β. MILLON. — Bei 150° im trocknen Ammoniakstrom wird es zu zimmtbraunem Pulver, das auf Platinblech erhitzt sich darauf verbreitet und unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak zu rothem Oxyd wird. PLANTAMOUR (*N. Bibl. univers.* 32, 339; *Ann. Pharm.* 40, 120).

			Millon (Mittel). a	b
4 Hg	800	85,65	85,73	85,19
2 N	28	3,00	3,18	3,45
O	16	1,72		
2 H^2O	36	3,85		
3 H^2O	54	5,78	5,53	5,59
$(NHg^2)^2O,5H^2O$	934	100,00		

a war neben Kalk, b ebenso, aber in einer trocknen Ammoniakatmosphäre getrocknet. Millon.

Oxydimercuriammoniumsalze. — Unter der großen Zahl von ammoniak- oder amidhaltigen Quecksilberverbindungen sind nur diese als besondere Salze hinlänglich charakterisirt. Sie bilden sich: 1. Beim Zusammenbringen der Hydrate oder der kohlens. Salze mit Säuren. — 2. Bei anhaltendem Kochen des gelben Quecksilberoxyds mit einem wässrigen Ammoniumsalz. — 3. Durch Doppelzersetzung. — 4. Beim Behandeln eines Quecksilberoxydsalzes mit wässrigem Ammoniak. Specielle Darstellungsweisen s. bei den einzelnen Salzen. — Gewöhnlich weiße, gelbe oder gelbweiße, amorphe Pulver. Das Jodid ist braun. — Beim Erhitzen geben sie erst bei einer Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, gewöhnlich unter Detonation oder wenigstens mit Zischen, Wasser und Ammoniak. — Schwer oder nicht in Wasser löslich. Sie liefern nicht mit Kali-, wohl aber mit Schwefelkalium- oder Jodkaliumlösung gekocht Ammoniak.

K. *Kohlens. Oxydimercuriammoniumoxyd.* a. $2(N[Hg.O.Hg]H^2)^2.O^2.CO),H^2O$ — 1. Man leitet Kohlensäure durch in Wasser vertheiltes Quecksilberammoniumoxydhydrat δ (III, 817) und wäscht mit kaltem Wasser. Millon. — 2. Das Quecksilberammoniumoxydhydrat δ entzieht dem kohlens. Ammoniumoxyd und dem halbgesättigt-kohlens. Kali Kohlensäure, unter Bildung von kohlens. Salz. Millon. — 3. Man zerreibt gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser zum feinen Brei, versetzt tropfenweise mit wässrigem kohlens. Ammoniak unter stetem Umrühren, um Zusammenballen zu verhindern, versetzt, sobald das Oxyd beginnt weiß zu werden, mit überschüssigem kohlens. Ammoniak und kocht kurze Zeit. Das weiße Pulver wird beim Trocknen (neben Vitriolöl?) schwach gelblich. Hirzel. — Verliert, wohl getrocknet (neben Vitriolöl?) nichts bei 130°, aber bei 145° 1,01 bis 1,80 Proc. Wasser (ersteres nach sehr sorgfältigem Trocknen), und wird dabei etwas dunkler. Bei 180° bis 200° verliert es wieder Wasser, aber zugleich Ammoniak und läßt einen gelben Rückstand, der noch alle Kohlensäure hält, aber nicht mit Säuren braust. Nur conc. Salzsäure zersetzt diese Substanz unter Decrepitiren und Gasentwicklung. Millon. Beim Erhitzen im Glasrohr wird das Salz braun, entwickelt Wasser, dann dicke Dämpfe von Ammoniak und kohlens. Ammoniumoxyd, zugleich auch Quecksilberdämpfe. Die Zersetzung erfolgt sehr rasch, mit schwacher Verpuffung, doch geräuschlos. Wird am Licht allmählich grau. Kochendes Kali entwickelt kein Ammoniak. Jodkalium oder Schwefelkalium entwickeln allen Stickstoff als Ammoniak. Conc. Salpetersäure zerlegt unter lebhaftem Aufbrausen und Bildung des entsprechenden salpeters. Salzes (s. unten). Schwefelsäure wirkt in der Kälte kaum, erst beim Kochen allmählich unter Bildung des schwefels. Salzes.

Salzsäure zersetzt unter Aufbrausen, verwandelt in weißen Präcipitat (III, 835) und löst erst beim Erwärmen vollständig. Hirzel.

			Millon (Mittel). (1)	(2)	Hirzel (Mittel). (3)
8 Hg	1600	85,75	85,46	85,19	85,43
4 N	56	3,00	3,05		3,16
H^8O^6	104	5,57			
2 CO^2	88	4,72			4,93
H^2O	18	0,96	1,01 bis 1,03		
$2[(N[Hg.O.Hg]H^2)^2.O^2.CO],H^2O$	1866	100,00			

Millon's Salz war bei 130° getrocknet. Wegen anderer Wasserbestimmungen (vgl. oben) ist Millon geneigt, die doppelte Wassermenge im Salz anzunehmen. Vgl. die folgende Verbindung.

b. $(N[Hg.O.Hg]H^2)^2.O^2.CO,H^2O$. — Wird wie a (3), aber in der Kälte bei Lichtabschluß dargestellt und neben Vitriolöl getrocknet. Schneeweißes schweres Pulver, am Lichte sehr schnell grau werdend, sonst sich wie a verhaltend. Hirzel.

	Neben Vitriolöl.		Hirzel (Mittel).
4 Hg	800	84,92	85,12
4 N	28	2,97	3,01
H^4O^3	52	5,52	
CO^2	44	4,68	4,43
H^2O	18	1,91	
$(N[Hg.O.Hg]H^2)^2.O^2.CO,H^2O$	942	100,00	

Sind a und b wesentlich verschieden? S. M. J.

L. *Salpetersaures Quecksilberoxydul mit Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas durch salpeters. Quecksilberoxydullösung geleitet giebt einen tief schwarzen Niederschlag. Man wäscht möglichst schnell mit kaltem Wasser und trocknet im Vacuum über Vitriolöl; dennoch scheiden sich Quecksilberkugeln aus, nach H. Rose, weil sich ein Theil des Oxyduls in Oxyd und Metall zersetzt. — Der Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Phosphorquecksilber, salpeters. Quecksilberoxydul und Wasser besteht, verprasselt beim Erhitzen lebhaft und läßt nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. H. Rose.

M. *Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber.* — Man leitet Phosphorwasserstoffgas durch verdünnte salpeters. Quecksilberoxydlösung. Die ersten Blasen erzeugen einen gelblichen Niederschlag, der jedoch bald weiß wird. — Nach dem Trocknen im Vacuum gelb; wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weiß. — Verpufft heftig bei gelindem Erhitzen, weniger heftig beim Stoß; verpufft auch in trocknem Chlor, wohl in Folge der Wärmeentwicklung. — Leitet man Chlor durch die in Wasser vertheilte Verbindung, so löst sie sich ruhig auf. H. Rose (*Pogg.* 40, 75).

			H. Rose.
9 Hg	1800	78,88	78,89 bis 79,69
6 O	96	4,21	
2 P	62	2,72	2,95
3 N^2O^5	324	14,19	
$Hg^3P^2,6HgO,3N^2O^5$	2282	100,00	

N. *Phosphors. und salpetersaures Quecksilberoxydul.* — Man gießt $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron in überschüssiges, in Salpetersäure gelöstes

salpeters. Quecksilberoxydul. Der Niederschlag verschwindet anfangs, bleibt dann constant und läßt sich mit kaltem Wasser waschen. Weißes oder schwach gelbliches Krystallpulver, aus mikroskopischen, prismatischen Blättchen bestehend. Das trockne Salz giebt beim Erhitzen im Rohr ein Sublimat von Quecksilberoxyd und entwickelt rothe Dämpfe. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 72, 81; *J. B.* 1849, 288). Folgende ältere Angaben über das wie oben dargestellte sogenannte phosphorsaure Quecksilberoxydul beziehen sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf dieses Salz. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, H. ROSE, oder bei Digestion mit ätzendem oder kohlens. Ammoniak, WITTSTEIN, theilweise in Phosphorsäure [Salpetersäure], Oxyd und Metall. So auch mit Salzsäure, besonders beim Kochen. Es löst sich unvollständig in heißer Salmiaklösung. BRETT. Kalte Kalilauge zersetzt vollständig in der Kälte, kohlens. Kali in der Wärme und nimmt dabei Quecksilber auf. Wässrige schweflige Säure oder phosphorige Säure scheiden langsam Quecksilber ab. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 17, 1, 263). Unlöslich in Wasser, in wässriger Phosphorsäure und in Weingeist.

			GERHARDT.	TROMMSDORFF.
8 Hg	1600	82,05	81,7	82,6
P^2O^5	142	7,28	8,6	10,4
2 N	28	1,44	1,5	
9 O	144	7,39		
2 H^2O	36	1,84	2,2	
$Hg^6.O^6.(PO)^2,Hg^2.O^2.(NO^2)^2,2H^2O$	1950	100,00		

TROMMSDORFF übersah wie alle früheren Beobachter die Salpetersäure. Er fällte die Phosphorsäure als phosphors. Bleioxyd, hielt aber den Niederschlag für $2PbO,P^2O^5$, statt $3PbO,P^2O^5$, und gelangte so zu der Formel $2Hg^2O,P^2O^5$. S. M. J.

O. *Phosphorsaures Quecksilber- und Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich mit wässrigem $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Ammoniumoxyd in der Kälte erst in einigen Tagen, viel rascher beim Kochen in einen weißen Körper. Da es hierbei zu festen weißen Stücken zusammenballt, so muß man zur völligen Umwandlung zerreiben und von Neuem mit phosphors. Ammoniumoxyd kochen. Hierbei bleibt etwas Quecksilber im überschüssigen phosphors. Ammoniumoxyd gelöst; einmal schieden sich aus dem heißen Filtrat kleine glänzende Flitter. Bei der Zersetzung wird Ammoniak frei: $3HgO + (NH^4)^2H.O^3.PO = Hg.NH^2(Hg.O.Hg).O^3.PO + NH^3 + 2H^2O$. — Getrocknet (wie?) gelbliches, fast weißes Pulver. Lichtbeständig. Wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiß. In höherer Temperatur beginnt es unter schwachem Zischen und Entwicklung von viel Wasser, von Ammoniak und Quecksilberdämpfen zu schmelzen, und läßt eine glasige Masse, welche, falls sie vor der vollständigen Zerlegung erkaltet, zu einem farblosen, spröden, rissigen Gummi gesteht. Dieses ist nicht sauer, in Wasser nicht, in heißer Salpetersäure langsam löslich. — Salpetersäure zersetzt, löst aber nicht vollständig. Selbst bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge entwickelt sich kein Ammoniak, Jodkalium oder Schwefelkalium machen allen Stickstoff als Ammoniak frei. Löst sich in Salzsäure, auch in viel heißem phosphors. Ammoniumoxyd. HIRZEL.

			HIRZEL (Mittel).
6 Hg	1800	82,53	82,06
2 N	28	1,93	2,21
P^2O^5	142	9,76	9,92
H^4O^5	84	5,78	
$Hg[N(Hg.O.Hg)H^2].O^3.PO$	1454	100,00	

P. *Pyrophosphotriaminsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Man kocht Queck-

silberoxyd mit der Säure und Wasser, wobei eine weiße, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure unlösliche Verbindung entsteht; oder 2. man vertheilt die Säure in wässrigem Quecksilberchlorid oder in einer etwas sauren Lösung von Quecksilberchlorid-Salmiak. — Schweres, weißes, körniges Pulver, am Lichte gelblich, später dunkel werdend. Jodkaliumlösung färbt scharlachroth und zieht das Quecksilber aus. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *J. B.* 1866, 149).

			Gladstone u. Holmes. (Mittel).
2 Hg	400	70,05	70,06
2 P	62	10,86	10,67
3 N	42	7,35	7,50
3 H	3	0,53	
4 O	64	11,21	
$Hg^2.O^4.(P^2N^3H^3)$	511	100,00	

Q. *Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber.* — 1. Man leitet Schwefelwasserstoff in einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge durch salpeters. Quecksilberoxydlösung und wäscht nicht zu lange mit kaltem Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 13, 67). — 2. Man behandelt den durch Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxydulsalzen gefällten Niederschlag (III, 744) mit kalter rauchender Salpetersäure oder mit verdünnterer in der Hitze. Dabei entstehen nur Spuren Schwefelsäure, aber viel salpeters. Quecksilberoxyd. Man wäscht bis der Filtrat neutral reagirt, trocknet zuerst bei 40 bis 50°, dann bei 100°. BARFOED (*Tidsskr. f. Phys. og Chem.* 3, 5; *J. pr. Chem.* 93, 230; *J. B.* 1864, 281). — 3. Man übergießt schwarzes Quecksilbersulfid mit wässrigem salpeters. Quecksilberoxyd, wobei es rasch weiß wird, und erwärmt bis zur vollständigen Zersetzung. Selbst Zinnober wird bei 24-stündiger Digestion mit salpeters. Quecksilberoxyd bei 70° völlig weiß. Die Angabe von PALM (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 1862, 188; *Chem. Centr.* 1863, 122), daß bei 4 bis 6-stündiger Digestion sich eine bestimmte Verbindung von mattrother Farbe bilde, bezieht sich daher wahrscheinlich auf ein Gemisch. — Auch der durch Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxydulsalzen gefällte Niederschlag wird in salpeters. Quecksilberoxyd augenblicklich weiß, wobei das feinvertheilte Quecksilber rasch vom salpeters. Quecksilberoxyd zu salpeters. Quecksilberoxydul gelöst wird. BARFOED. — 4. Man fällt die Lösung des schwarzen Quecksilbersulfids in essigs. Quecksilberoxyd durch Salpetersäure oder salpeters. Alkalien. PALM. — Entwickelt beim Erhitzen in einer Röhre salpetrige Dämpfe, Schwefelsäure, viel Quecksilber und wenig Schwefelquecksilber. ROSE. Man erhält außer rothbraunen Dämpfen ein weißes Sublimat, in welchem sich Quecksilber, salpetrige Säure und Schwefelsäure nachweisen lassen. BARFOED. — Wird beim Kochen mit Wasser grau, aber löst sich sehr wenig. BARFOED. Schwefelwasserstoff zersetzt das in Wasser vertheilte Salz völlig in Quecksilbersulfid und Salpetersäure. Unter kaltem wässrigem kohlens. Kali oder Natron wird es allmählich gelb, dann schwarz, unter kochendem sogleich schwarz. — Heiße Salpetersalzsäure löst unter Zersetzung und Bildung von Schwefelsäure. ROSE. Salpetersäure zersetzt nicht, ROSE, äußerst wenig, BARFOED. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 entwickelt bei ganz gelinder Hitze schweflige Säure und verwandelt die Verbindung völlig in schwefelsaures Quecksilberoxyd. Hält die Säure auch nur wenig Wasser, so entweicht keine schweflige Säure, sondern Salpetersäure; so verhält sich auch ziemlich wässrige Säure, welche

dann schwefels. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber bildet. Heiße Salzsäure löst unter Stickoxydentwicklung, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. BARFOED. Ueber die Einwirkung bei niedriger Temperatur s. Quecksilbersulfochlorid β (III, 799).

			H. ROSE (1).	BARFOED (2) (Mittel).
3 Hg	600	76,14	75,52	76,11
O	16	2,03		
N^2O^5	108	13,71	12,76	13,44
2 S	64	8,12	7,73	8,29
$Hg.O^2.(NO^2)^2,2HgS$	788	100,00		

R. *Unterschwefligsaures Ammonium-Quecksilberoxyd.* — Schon von KIRCHOFF erhalten. — Fein vertheiltes Quecksilberoxyd löst sich in warmem, mäßig conc. unterschwefligs. Ammoniak unter Wärmeentwicklung. Aus der Lösung scheidet Weingeist das Salz in farblosen Säulen ab. Diese sind so leicht zersetzbar, daß sich ihnen schon beim Sammeln Zinnober beimengt (unter Bildung von Schwefelsäure? GMELIN); am Licht werden sie bald grau. Ihre wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen gewöhnlich Zinnober. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 318). HIRZEL konnte bei Anwendung einer conc. Lösung das Salz nicht rein darstellen, indem es sich zu rasch zersetzte. Doch hält nach Ihm die conc. Lösung viel mehr Quecksilber als RAMMELSBERG's Salz und letzteres daher wohl überschüssiges unterschwefligs. Ammoniak.

			RAMMELSBERG.
8 NH^3	136	14,47	14,14
HgO	216	22,98	23,94
5 S^2O^2	480	51,06	
6 H^2O	108	11,49	
$4(NH^4)^2.O^2.S^2O,Hg.O^2.S^2O,2H^2O$	940		

S. *Schwefligsaures Ammonium-Quecksilberoxyd.* — Gefälltes Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte und rascher in der Wärme in mit schwefliger Säure völlig gesättigtem conc. Ammoniakwasser; ein ungelöst bleibender Theil verwandelt sich in ein weißes Pulver. Man erhitzt die Lösung zum Kochen, trägt das Oxyd in Antheilen ein, so lange es sich noch löst, filtrirt die milchige Flüssigkeit und verdunstet in ganz gelinder Wärme. —Ausgezeichnet schöne, farblose, wasserhelle, sehr stark lichtbrechende, wohlausgebildete große Tafeln von Diamantglanz und Gypshärte, welche sich selbst bei Luftabschluß nach einiger Zeit zersetzen, an der Luft matt, am Lichte stellenweise grauschwarz werden und dann nach schwefliger Säure riechen. Sie erhalten sich am besten in einer Atmosphäre von Ammoniak. — Sehr leicht in Wasser löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte allmählich unter Entwicklung schwefliger Säure, Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Schwefelsäure. Bei Gegenwart von freiem Ammoniak tritt selbst beim Kochen keine Zersetzung ein. — Kali scheidet unter Ammoniak-Entwicklung weißes schwefligs. Quecksilber - Oxydimercuriammoniumoxyd (III, 823) ab. Salpetersäure giebt in der Kälte einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter reichlicher Bildung rother Dämpfe vollständig wieder löst. Schwefelsäure fällt weiß und entwickelt schweflige Säure. Hält die Schwefelsäure auch nur sehr wenig Salpetersäure, so bilden sich beim Erwärmen auch rothe Dämpfe. Wenig Goldchlorid erzeugt beim Kochen glänzendes

Goldamalgam, das sich plötzlich als halbflüssiges Korn zu Boden setzt, während gleichzeitig feine seidenglänzende Flitter (von Kalomel?) sich bilden; beim Erkalten setzt sich ein dichter weißer, schön krystallischer Niederschlag ab. Ueberschüssiges Goldchlorid bildet beim Kochen festes Amalgam. Sehr wenig Wasserstoffplatinchlorid fällt aus der Lösung des Salzes beim Kochen einen dunkelbraunen, bei sehr überschüssigem schwefligs. Salz fast schwarzen Niederschlag; bei wenig Salzlösung ist die Fällung gelbbraun. Wenig salpeters. Silberoxyd fällt in der Kälte weiß, beim Kochen wird der Niederschlag unter Entwicklung schwefliger Säure rasch gelb, dann braun und schwarz; bei weiterem Kochen entsteht plötzlich glänzendes, weiches Silberamalgam; die Flüssigkeit wird klar und setzt beim Erkalten glänzende Krystallflitter ab. Salpeters. Bleioxyd fällt in der Kälte weiß, beim Kochen wird der Niederschlag grau und schwarz, dann zu Bleiamalgam. Schwefels. Kupferoxyd giebt kalt keinen Niederschlag, beim Kochen scheidet es plötzlich röthlichweißes Kupferamalgam ab, bei überschüssigem Quecksilbersalz halbflüssig, bei überschüssigem Kupfersalz fest, metallglänzend. Hirzel.

			Hirzel (Mittel).
HgO	216	54,54	54,39
2 NH^3	34	8,59	8,59
2 SO^2	128	32,32	32,38
H^2O	18	4,55	
$Hg.O^2.SO,(NH^4)^2.O^2.SO$	396	100,00	

Mit Rücksicht auf die Zersetzung durch Kali (s. die folgende Verbindung) und die Leichtigkeit, mit welcher das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure abgiebt, verfünffacht Hirzel die Formel zu: $[N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO, 4(NH^4)^2.O^2.S^2O^3,2H^2O$.

T. *Schwefligsaures Quecksilber-Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Man fällt die wässrige Lösung des schwefligs. Ammonium-Quecksilberoxyds durch verdünnte Kalilauge und wäscht mit kaltem Wasser. $5(Hg.O^2.SO,[NH^4]^2.O^2.SO) + 16K.O.H = [N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO + 8NH^3 + 8K^2.O^2.SO + 14H^2O$. Feines weißes Pulver, sich am Lichte nur langsam grau färbend. Wird beim Erhitzen bräunlich, riecht schwach nach schwefliger Säure, giebt wenig weißes Sublimat, in stärkerer Hitze viel schweflige Säure, wahrscheinlich auch Stickgas, und läßt einen weißen Rückstand [von schwefels. Quecksilberoxydul?), der endlich völlig verschwindet. — Löst sich vollständig in viel schwefligs. Ammoniumoxyd. Salzsäure zersetzt und löst vollständig, Kalilauge entwickelt auch beim Kochen kein Ammoniak. Hirzel.

			Hirzel (Mittel).
5 Hg	1000	81,69	82,00
2 N	28	2,29	2,62
H^4O^4	68	5,56	
2 SO^2	128	10,46	11,01
$[N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO$	1224	100,00	

U. *Schwefelsaures Oxydimercuroammoniumoxyd?* — Neutrales schwefels. Quecksilberoxydul verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak in ein dunkelgraues Pulver, welches zu sein scheint: $[N(Hg^2.O.Hg^2)H^2]^2.O^2.SO^2$. Hierbei gehen von 4 At. schwefels. Quecksilberoxydul nicht mehr als fast 3 At. Schwefelsäure in Lösung und das erhaltene graue Pulver beträgt fast 1 At.: $4Hg^2.O^2.SO^2 + 8NH^3 + 2H^2O = [N(Hg^2.O.Hg^2)H^2]^2.O^2.SO^2 + 3(NH^4)^2.O^2.SO^2$. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 383). Bei

Anwendung von conc., sehr überschüssigem Ammoniak bleibt flüssiges Quecksilber, auch das Pulver amalgamirt Goldblech und hält somit metallisches Quecksilber. LEFORT (*J. Pharm. Juillet* 1845, 5). Das graue Pulver entwickelt beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, schweflige Säure, Sauerstoff und Quecksilber. Das daraus entstehende Ammoniak beträgt nicht über 3 Proc. KANE.

V. *Schwefelsaures Oxydimercuriammoniumoxyd.* — *Ammoniakturbith.* — Von FOURCROY zuerst erhalten, von KANE seiner Zusammensetzung nach erkannt. — 1. Durch Behandlung des neutralen schwefels. Quecksilberoxyds mit wässrigem Ammoniak. Zuerst entsteht etwas basisch-schwefels. Quecksilberoxyd, aber allmählich verwandelt sich alles in ein weißes Pulver. Beim Sieden erhält man schneller dasselbe Product. 4 At. schwefels. Quecksilberoxyd treten an das kochende Ammoniak 3 At. Schwefelsäure ab und liefern fast 1 At. Ammoniakturbith. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 228). Dampft man die ammoniakalische Flüssigkeit langsam ab oder mischt sie mit Wasser, so fällt etwas von dieser Verbindung nieder. ULLGREN (*Pogg.* 42, 395). Fügt man das schwefels. Quecksilberoxyd in Antheilen zu kaltem conc. Ammoniakwasser, so löst es sich vollständig und sehr reichlich. Durch Fällen mit Wasser giebt die Lösung reichlich Ammoniakturbith. Läßt man die Lösung an der Luft oder neben Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich an der Oberfläche Krusten von kleinen harten glänzenden Krystallen derselben Verbindung. Durch Verdunsten neben Aetzkalk in einer Ammoniakatmosphäre bilden sich dagegen größere Krystalle von wechselnder Zusammensetzung. S. schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak a, b, c, α (III, 825). MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 402). — 2. Man digerirt basisch-schwefels. Quecksilberoxyd mit schwefels. Ammoniumoxyd, bis das Ungelöste weiß geworden ist. Hierbei ensteht zugleich lösliches schwefels. Ammonium-Quecksilberoxyd: $2(3HgO,SO^3) + 3(NH^4)^2.O^2.SO^2 = [N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO^2 + 2([NH^4]^2.O^2.SO^2,Hg.O^2.SO^2) + 2H^2O$. ULLGREN. — 3. Aus gefälltem Quecksilberoxyd und schwefels. Ammoniumoxyd, wie phosphors. Oxydimercuriammonium-Quecksilberoxyd (III, 820). Hierbei wird kein Ammoniak frei: $4HgO + (NH^4)^2.O^2.SO^2 = [N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO^2 + 2H^2O$. HIRZEL. — 4. Man kocht fein geriebenes schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak c, β (III, 825) wiederholt längere Zeit mit Wasser aus, bis das Filtrat frei von Schwefelsäure ist: $4(N^2HgH^6).O^2.SO^2 + 2H^2O = [N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO^2 + 3(NH^4)^2.O^2.SO^2$. SCHMIEDER (*J. pr. Chem.* 75, 147; *J. B.* 1858, 205). — Schweres weißes Pulver, KANE, oder (nach [1]) krystallische Krusten. MILLON. Nach dem Trocknen etwas gelblich, ULLGREN, SCHMIEDER, auch dann schneeweiß, adhärirend. HIRZEL. Verändert sich nicht bei 115°, SCHMIEDER. Bräunt sich beim Erhitzen und läßt unter Entwicklung von viel Wasser, Stickgas und einer Spur Ammoniak (und Quecksilber, SCHMIEDER) schwefels. Quecksilberoxydul. KANE. Das nach (3) dargestellte bräunt sich und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen plötzlich unter heftigem Zischen und Entbindung von viel Wasser. Zugleich schmilzt die Masse zu dickem gelbem Oel, das beim Erkalten weiß und fest wird (also wohl schwefels. Quecksilberoxydul, S. M. J.), bei weiterem Erhitzen aber unter Aufschäumen schweflige Säure und Quecksilberdämpfe liefert. HIRZEL. — Löst sich spurweise in Wasser, löst sich (leicht, HIRZEL) in Salzsäure, auch in Salpetersäure KANE, unter Entwicklung salpetriger Säure; die Lösung hält Ammoniak, ULLGREN; es löst sich nicht in Salpetersäure. HIRZEL. SCHMIEDER. In conc. Schwefelsäure löst es sich bei längerem Kochen und bildet damit schwefels. Ammonium-Quecksilberoxyd (III, 827). HIRZEL; es löst sich nicht in conc. Schwefelsäure, leicht in sehr verdünnter. SCHMIEDER. Löst sich (in nicht getrocknetem Zustande, SCHMIEDER) ziemlich leicht in viel schwefels. Ammoniumoxyd, HIRZEL, ohne Ammoniakentwicklung; in Salmiaklösung beim Kochen unter reichlicher Ammoniakentwicklung. SCHMIEDER. — Schwefel-

wasserstoff durch das in Wasser vertheilte Salz geleitet, erzeugt Schwefelquecksilber und eine ganz neutrale Lösung von schwefels. Ammoniumoxyd: $[N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO^2 + 2H^2S = 2HgS + (NH^4)^2.O^2.SO^2$. Man erhält 96,58 Proc. Schwefelquecksilber (Rechn. 96,67) und 13,5 Proc. schwefels. Ammoniumoxyd (Rechn. 13,75), worin 3,48 Proc. NH^3, 8,18 SO^3 und 1,84 H^2O (Rechn. 3,54, 8,33 u. 1,88). Kane. — Aetzkali entwickelt kein, Ullgren, oder erst bei sehr langem Kochen wenig Ammoniak, wobei die Verbindung gelblich wird. Hirzel. Dies geschieht nach Schmieder schon beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, bei längerem Kochen mit frischem Kalihydrat und wenig Wasser entwickelt sich fortwährend Ammoniak und bleibt gelbes Quecksilberoxyd. Schmieder. Schwefelkalium entwickelt Ammoniak. Ullgren.

			Kane. (1)	Millon (Mittel). a.	b.	Hirzel. (3)	Schmieder. (4)
4 Hg	800	83,33	83,43	83,45	83,38	83,31	83,33
2 N	28	2,92	2,81	3,26	3,26		2,92
H^4O^3	52	5,42					
SO^3	80	8,33	8,25	8,66	8,60	8,67	8,35
$[N(Hg.O.Hg)H^2]^2.O^2.SO^2$	960	100,00					

Millon's Salz a war amorph, aus der ammoniakalischen Lösung durch Wasser gefällt, b krystallisch, nach (1) dargestellt. Schmieder trocknete bei 115°.

W. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — a. $2NH^3,3HgO,SO^3$. *Schwefelsaures Oxytrimercuridiammoniumoxyd.* — Man versetzt 90 cbcm conc. und erkältetes Ammoniakwasser mit schwefels. Quecksilberoxyd in Antheilen bis zur Sättigung, läßt die Lösung in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk mehrere Monate stehen und trocknet die zuerst abgeschiedenen gepulverten Krystalle neben Vitriolöl. Durch Wasser zersetzbar. Millon. — b. $2NH^3,2HgO,SO^3$. *Schwefelsaures Oxydimercuridiammoniumoxyd.* — Man verfährt wie bei a, aber wendet nur 70 cbcm Ammoniakflüssigkeit an (?). Zersetzt sich mit Wasser. Millon.

c. $2NH^3,HgO,SO^3$. *Schwefelsaures Mercuridiammoniumoxyd.* — *α. Wasserfrei.* — Verfährt man wie bei a, unter Anwendung von 40 cbcm Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine krystallische, verwitterte Masse, die unfractionirt neben Vitriolöl zu trocknen ist. Zersetzt sich mit Wasser. Millon. Ob die Verschiedenheit der Verbindungen a, b und c, α, welche alle große prismatische Krystalle bilden, durch die verschiedenen Ammoniakmengen (es scheint hiernach, daß immer dieselbe Menge schwefels. Quecksilberoxyd zu verwenden ist) oder durch verschiedene Concentration des Ammoniakwassers bedingt ist, wagt Millon nicht zu entscheiden. Ebenso wenig lassen die vorliegenden Angaben entscheiden, ob c, α identisch mit entwässertem Salz c, β ist.

		a.	Millon.
3 Hg	600	78,74	79,2
2 N	28	3,67	
H^6O^3	54	7,09	
SO^3	80	10,50	12,41
$2NH^3,3HgO,SO^3$	762	100,00	

		b.	Millon.
2 Hg	400	73,26	73,04
2 N	28	5,13	
H^6O^2	38	6,96	
SO^3	80	14,65	14,87
$2NH^3,2HgO,SO^3$	546	100,00	

		c, α.	Millon.
Hg	200	60,61	59,67
2 N	28	8,48	
H^6O	22	6,67	
SO^3	80	24,24	25,66
$2NH^3,HgO,SO^3$	330	100,00	

β. Gewässert. — *Schwefelsaures Mercuridiammoniumoxyd.* — Man trägt gefälltes Quecksilberoxyd in Antheilen in kaltes wässriges schwefels. Ammoniumoxyd bis zur Sättigung, und zwar so, daß man einen neuen Antheil nicht zugiebt, bevor der erste vollkommen aufgelöst ist. Die Einwirkung ist anfangs von starkem Zischen begleitet. Der Sättigungspunkt wird erkannt an der beginnenden Ausscheidung eines weißen basischen Salzes. Die Flüssigkeit

wird durch freiwilliges Verdunsten an der Luft oder im Vacuum eingeengt. Beim Eindampfen in der Hitze scheidet sich basisches Salz ab. So erhält man aus conc. Lösungen in 24 Stunden Büschel von feinen Nadeln, aus verdünnten erst nach Wochen orthorhombische Krystalle, meistens Tafeln, denen des Wolframs ähnlich, auch andere von größerem Flächenreichthum. Sie sind wasserhell, von lebhaftem Glasglanz, den sie am Licht und an der Luft allmählich verlieren, ohne zersetzt zu werden. Bei 90° bleibt das Salz anfangs weiß; bei 115° wird es röthlich und verliert alles Wasser. Im Glasrohr erhitzt verliert es zuerst Wasser, dann Ammoniak, liefert ein gelbes Sublimat, das beim Erkalten weiß wird, und Quecksilber. Der rothbraune Rückstand schmilzt unter Aufschäumen mit schwachem Geräusch unter Entwicklung von schwefliger Säure; bei starkem Glühen verflüchtigt sich Alles. — Schon die geringste Menge kaltes Wasser erzeugt weißes, nicht krystallisches Salz X (III, 826); beim Kochen mit Wasser entsteht Ammoniakturbith (III, 824). Wässriges schwefels. Ammoniumoxyd oder Salmiak lösen leicht; so auch verdünnte oder conc. Salzsäure, so wie stark verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure. Conc. Salpetersäure löst nicht; conc. Schwefelsäure bewirkt vollständige Zersetzung durch Bildung von schwefels. Quecksilberoxyd und schwefels. Ammoniumoxyd. Verdünnte Kalilauge entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und bildet ein anderes basisches Salz wie kaltes oder kochendes Wasser. Beim Kochen mit conc. Kali entsteht anfangs eine gelbe Verbindung, welche jedoch bei fortgesetztem Kochen mit verdünnter Lauge unter Ammoniakentwicklung zu Quecksilberoxyd wird. Schwefelwasserstoff zersetzt vollständig in Schwefelquecksilber und neutrales schwefels. Ammoniumoxyd. SCHMIEDER (*J. pr. Chem.* 75, 136; *J. B.* 1858, 204).

		Lufttrocken.		SCHMIEDER (Mittel).
	Hg	200	57,47	57,41
2	N	28	8,05	8,04
	H^6O	22	6,32	
	SO^3	80	22,99	23,12
	H^2O	18	5,17	5,17
$2NH^3,HgO,SO^3,H^2O$		348	100,00	

		Bei 115°.		SCHMIEDER (Mittel).
	Hg	200	60,61	60,65
2	N	28	8,48	
	H^6O	22	6,67	
	SO^3	80	24,24	24,75
$2NH^3,HgO,SO^3$		330	100,00	

X. *Schwefelsaures Oxydimercuriammoniumoxyd mit schwefelsaurem Mercuriammoniumoxyd.* — 1. Das feingeriebene Salz, W, c, β (III, 825), mit hinreichend kaltem Wasser längere Zeit behandelt, verwandelt sich in ein schweres weißes Pulver. Das Filtrat hält viel Schwefelsäure, kein Quecksilber. $14(2NH^3,HgO,SO^3) + 6H^2O = 3([NH^2Hg.O.Hg]^2.O^2.SO^2),[NH^2Hg]^2.O^2.SO^2 + 10(NH^4)^2.O^2.SO^2$. Man wäscht bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist. — 2. Man gießt die zur Darstellung des Salzes W, c, β bereitete Lösung direct in viel Wasser und wäscht mit kaltem Wasser. In diesem Falle hält das Filtrat noch etwa 8 Proc. (wovon?) Quecksilberoxyd. — Schweres, weißes, erdiges Pulver, das bei 115° ohne Gewichtsverlust gelb wird. In der Röhre erhitzt bräunt es sich, entwickelt Wasser, und nachdem die Wasserbildung aufgehört hat, Stickstoff und Quecksilber. Der gelbe, beim Erkalten weiße Rückstand besteht aus schwefels. Quecksilberoxydul, das in stärkerer Hitze unter Aufschäumen mit schwachem Geräusch schmilzt und sich dann voll-

ständig verflüchtigt. — Kochendes Wasser zieht ohne Farbenveränderung des Salzes Schwefelsäure aus; so auch kochende verdünnte Kalilauge; hierbei wird jedoch auch Ammoniak frei und das Salz gelblich. Beim Kochen mit conc., häufig erneuertem Kali geht fortwährend Ammoniak fort und bleibt zuletzt gelbes Quecksilberoxyd. Das frisch gefällte, noch feuchte Salz löst sich ziemlich leicht, das getrocknete schwieriger in conc. wässrigem schwefels. Ammoniumoxyd ohne Ammoniakentwicklung unter Rückbildung von W, c, β. Kochende Salmiaklösung löst vollständig unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Conc. und verdünnte Salzsäure, so wie sehr verdünnte Schwefelsäure lösen sehr leicht, conc. und verdünnte Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure lösen nicht.

			Schmieder. (1)	(2)
14 Hg	2800	82,16	82,15	82,17
8 N	112	3,29	3,40	3,21
$H^{16}O^{10}$	176	5,16		
4 SO^3	320	9,39	9,33	9,35
$3([NH^2Hg.O.Hg]^2.O^2.SO^2),(NH^2Hg).O^2.SO^2$	3508	100,00		

Y. *Schwefelsaures Oxytrimercuri- und Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Man trägt schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak c, β (III, 825) in Antheilen in so viel überschüssige verdünnte Schwefelsäure, daß vollständige Lösung erfolgt, und gießt die schwefels. Lösung in überschüssige verdünnte Kalilauge. Der unter Ammoniakentwicklung sich abscheidende weiße Niederschlag wird mit warmem Wasser ausgewaschen. $5(2NH^3,HgO,SO^3) + 8KOH = NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg),NH^2(Hg.O.Hg).O^2.SO^2 + 8NH^3 + 4K^2.O^2.SO^2 + 4H^2O$. Das kalische Filtrat ist quecksilberfrei. — Weißes, schweres, abfärbendes Pulver, das bei 115° ohne Gewichtsverlust gelblichweiß wird. In der Röhre schwach erhitzt färbt es sich braun unter hüpfender Bewegung der Theilchen, bei weiterem Erhitzen giebt es Wasser, dann Quecksilber und salpetrige Säure. Der halbgeschmolzene rothbraune Rückstand wird beim Erkalten weiß und schmilzt erst wieder bei längerem Erhitzen unter schwachem Geräusch, Entwicklung von schwefliger Säure und verflüchtigt sich endlich vollständig. — Das Salz löst sich in kochender Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung vollständig. Beim Kochen mit schwefels. Ammoniumoxyd löst es sich ebenfalls zu W, c, ohne Ammoniakentwicklung. Löslich in verdünnter und conc. Salzsäure, in sehr verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in Salpetersäure und conc. Schwefelsäure. Verdünntes Kali entwickelt beim Kochen Ammoniak und färbt gelblich. Bei weiterem Kochen mit erneuertem conc. Kali tritt vollständige Zersetzung und Bildung von Quecksilberoxyd ein. Schmieder.

	Bei 115°.		Schmieder (Mittel).
5 Hg	1000	85,04	85,22
2 N	28	2,38	
H^4O^4	68	5,78	
SO^3	80	6,80	6,51
$NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O.$ / $NH^2(Hg.O.Hg).O.$ SO^2	1176	100,00	

Z. *Schwefelsaures Ammonium-Quecksilberoxyd.* — Eine möglichst neutrale (auch die stark saure, Gmelin) Lösung von schwefels. Quecksilberoxyd (nicht

von salpeters. oder von Quecksilberchlorid, GMELIN) wird durch schwefels. Ammoniak weiß gefällt. FOURCROY (*Ann. Chim.* 14, 34). — Man löst 1 At. trocknes neutrales schwefels. Quecksilberoxyd in heißer Schwefelsäure, digerirt mit 1 At. schwefels. Ammoniumoxyd bis zum Wiederauflösen des anfangs gebildeten Niederschlages, versetzt allmählich mit siedendem Wasser bis Trübung entsteht und läßt langsam erkalten. So erhält man große, sich am Licht schwärzende monoklinische Krystalle von $(NH^4)^2.O^2.SO^2,3Hg.O^2.SO^2,2H^2O$. HIRZEL (*Zeitschr. f. Pharm.* 1850, 6, 17; *J. B.* 1850, 333).

AA. *Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid.* — a. $2HgJ^2,HgO,N^2O^5$. — Man fällt eine siedend heiße Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd halb mit Jodkalium, filtrirt, dampft ab und erkältet zum Krystallisiren. LIEBIG (*Schw.* 49, 255). — Kleine, glänzend rothe Krystalle, welche durch längeres Kochen mit Wasser in Quecksilberjodid und salpeters. Oxyd zerlegt werden. RIEGEL (*Jahrb. pr. Pharm.* 11, 396). — b. $3HgJ^2,2(HgO,N^2O^5)$. — Löst man in dem mit etwas Salpetersäure versetzten heißen Filtrat von a Quecksilberjodid, so setzen sich nach mehrtägigem Stehen weiße seidenglänzende Nadeln ab. Durch sorgfältiges Fällen salpeters. Quecksilberoxydullösung mit Jodkalium erhält man aus dem Filtrat zuweilen, aber nicht immer, schöne feine Nadeln derselben Verbindung. Schmilzt beim Erhitzen, giebt salpetrige Säure und sich sublimirendes Quecksilberjodid und läßt Quecksilberoxyd. — Leicht durch Wasser, weniger durch Weingeist oder Aether zersetzbar. Färbt sich an feuchter Luft bald roth. RIEGEL. — c. $HgJ^2.HgO,N^2O^5$. — 1. Man fügt zu salpeters. Quecksilberoxydlösung von 1,35 spec. Gew., die mit so viel Salpetersäure versetzt ist, daß sie sich mit Wasser nicht trübt, in der Siedhitze überschüssiges Jod. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zur perlglänzenden Krystallmasse. PREUSS. (*Ann. Pharm.* 29, 326). — 2. Man löst in der kochenden salpeters. Quecksilberoxydlösung Quecksilberjodid und läßt zum Krystallisiren erkalten. PREUSS. — 3. Man löst Quecksilberjodür (oder -Jodid, wobei sich die Hälfte des Jods verflüchtigt) in heißer Salpetersäure, wobei sich Stickoxyd entwickelt, und läßt erkalten. SOUVILLE (*J. Pharm.* 26, 474). $3HgJ^2 + 4N^2O^5 = N^2O^2 + 3(HgJ^2,Hg.O^2.[NO^2]^2)$. — Die Krystalle werden zwischen Papier gepreßt, da sie beim Waschen mit Wasser oder Weingeist (weniger mit Aether, RIEGEL) zersetzt werden. SOUVILLE. — Weiße, perlglänzende Schuppen. PREUSS. SOUVILLE. — Verhält sich beim Erhitzen wie b. Wasser zersetzt sehr schnell und vollständig in Quecksilberjodid und sich lösendes salpeters. Oxyd. PREUSS. Auch Weingeist, selbst der von 0,814 spec. Gew., zersetzt. SOUVILLE. Wässriges Ammoniak oder Kali scheiden Quecksilberoxyd ab und bilden Ammonium- oder Kaliumquecksilberjodid. PREUSS.

a.			RIEGEL.
2 HgJ^2	908	73,7	73,5
$Hg.O^2.(NO^2)^2$	324	26,3	26,2
$2HgJ^2,Hg.O^2.(NO^2)^2$	1232	100,0	99,7

b.			RIEGEL.
3 HgJ^2	1362	67,76	67,50
2 $Hg.O^2.(NO^2)^2$	648	32,24	32,27
$3HgJ^2,2(Hg.O^2.NO^2)^2$	2010	100,00	99,77

c.			PREUSS.	HIRZEL (3).
HgJ^2	454	58,36	64	57,50
HgO	216	27,76	28,24	41,85
N^2O^5	108	13,88		
$HgJ^2,Hg.O^2.(NO^2)^2$	778	100,00		99,35

BB. *Quecksilberjodür-Ammoniak.* — Unter kaltem wässrigem Ammoniak verwandelt sich Quecksilberjodür in ein schwarzes Pulver, welches schon beim

Trocknen fast alles Ammoniak verliert. — Beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein schwärzliches, mit viel Quecksilberkügelchen gemengtes Pulver und eine Flüssigkeit, aus welcher Ammoniumquecksilberjodid anschießt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 184).

CC. *Tetramercurammoniumjodid.* — Das durch Zusammenschmelzen von 3 At. Quecksilberoxyd und 1 At. -Jodid gebildete, nach dem Erkalten gepulverte, dunkelbraune Oxyjodid verwandelt sich, mit tropfbarem Ammoniak behandelt, in ein braunes Pulver: $3HgO,HgJ^2 + 2NH^3 = 2NHg^2J + 3H^2O$. Im trocknen Luftstrom bei 100°, dann bei 130° getrocknet, hält es kein Wasser. 100 Th. Quecksilberoxyjodid liefern so 98,29 Th. trocknes Tetramercurammoniumjodid (Rechn. 98,18). Wiederholtes Behandeln mit tropfbarem Ammoniak verändert das Product nicht. — Darstellungsversuche unter Anwendung des entsprechenden Oxyds (III, 815) und wässriger oder weingeistiger Jodwasserstoffsäure führten zu keinem befriedigenden Resultat. — Fulminirt mit blauem Licht, auch bei langsamem Erhitzen. Zersetzt sich mit Kali- oder Chlorkaliumlösung gekocht wie die Chlorverbindung unter Ammoniakentwicklung. Löst sich nicht in Wasser, aber in Salzsäure. WEYL.

			WEYL.
2 Hg	400	73,94	75,41
N	14	2,58	2,39
J	127	23,48	
NHg^2J	541	100,00	

DD. *Oxydimercuriammoniumjodid. Quecksilberoxyjodidamidid.* 1. Man leitet über Quecksilberoxyjodid bei 180° Ammoniakgas. Hierbei bildet sich Wasser. $3HgO,HgJ^2 + 3NH^3 = 2(NH^2[Hg.O.Hg])J + H^2O$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 170). WEYL. — 2. Erwärmt man Quecksilberjodid mit sehr überschüssigem conc. Ammoniak, so färbt es sich zwar anfangs heller roth und fast weiß, dann aber schnell, schon bei 60° braun und wird beim Kochen dunkel, dem Mineralkermes ähnlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt Nadeln von NH^3,HgJ^2 ab und behält Jodammonium nebst etwas Jodquecksilber gelöst. $2HgJ^2 + 4NH^3 + H^2O = 3NH^4J + NH^2(Hg.O.Hg)J$. — Um die braune Verbindung rein zu erhalten, decantire man das Ammoniak kochend, ehe es Krystalle absetzt, und erhitze den Rückstand noch 5 bis 7 Mal mit frischem Ammoniak zum Kochen, bis die decantirte Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr giebt, sonst bleibt der braunen Verbindung etwas NH^3,HgJ^2 beigemengt. RAMMELSBERG. — Wird Quecksilberjodid mit Wasser übergossen und Ammoniakwasser in kleinen Antheilen unter Schütteln zugefügt, so bleibt ein brauner Körper, ein wechselndes Gemisch von Oxydimercuriammoniumjodid, Quecksilberjodid und Quecksilberjodid-Ammoniak NH^3,HgJ^2. Nach öfterem Digeriren mit Aether bleibt braunes Oxydimercuriammoniumoxyd ungelöst zurück. NESSLER. — 3. Man digerirt die entsprechende Chlorverbindung mit 1 At. wässrigem Jodkalium. RAMMELSBERG. — 4. Versetzt man wässriges Kaliumquecksilberjodid mit Kalilauge und Ammoniakwasser, so entsteht bei wenig Kali ein hellerer, bei mehr ein dunklerer gelb-bräunlicher Niederschlag, der bald, besonders bei größerem Ueberschuß von Kali, kermesbraun wird. $2(2KJ,HgJ^2) + 3K.O.H + NH^3 = NH^2(Hg.O.Hg)J + 7KJ + 2H^2O$. (Vergl. Zersetz.) Bei hinreichendem Kali geben 100 Th. Quecksilberjodid so 60,2 bei 100° getrocknete Verbindung (Rechn. 61,56). Das Filtrat ist quecksilberfrei. NESSLER (*Ueber das Verh. des Jodquecksilbers zu Ammoniak*, Freiburg i. Br. 1856, 18; *J. B.* 1856, 409). S. auch I, 2, 505. — Braunes Pulver, oft mit einem Stich ins Purpurrothe. — Verliert bei 128° bloß etwas hygroskopisches Wasser. — Schmilzt bei stärkerem Erhitzen in einer Retorte bei abgehaltener Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, entwickelt dann unter lebhaftem Ful-

miniren mit blauem Lichte außer wenig Wasser, Quecksilber, Jodquecksilber, Ammoniak und Stickgas, und läßt keinen Rückstand. — Entwickelt beim Erhitzen mit wässrigem Schwefelbarium (oder -Kalium, NESSLER) allen Stickstoff in Gestalt von 3,24 Proc. Ammoniak. — In warmem wässrigen Jodkalium löst es sich unter Ammoniakentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche außer Kaliumquecksilberjodid freies Kali hält. $NH^2(Hg.O.Hg)J + 7KJ + 2H^2O = 2(2KJ,HgJ^2) + 3K.O.H + NH^3$. — In einem Chlorwasserstoffstrom färbt es sich bei 100° stellenweise gelb und entwickelt weiße Nebel; steigt die Hitze bis zum Schmelzen und Verdampfen, so sublimiren Quecksilberjodid-Ammoniak, Quecksilberchlorid, Salmiak und Jodammonium. Wasserbildung läßt sich nicht deutlich wahrnehmen. — Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in erwärmter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche wenn sie concentrirt ist beim Erkalten rothe Krystalle von Jodquecksilber und zugleich gelbe von Quecksilberjodochlorid absetzt. — Kochende Kalilauge wirkt nicht zersetzend und entwickelt kein Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 173).

			RAMMELSBERG.	NESSLER (4). Mittel.
2 Hg	400	71,56	72,09	71,62
N	14	2,50	2,66	2,41
H^2O	18	3,22		
J	127	22,72		23,46
$NH^2(Hg.O.Hg)J$	559	100,00		

EE. *Quecksilberjodid-Ammoniak.* — a. NH^3,HgJ^2. Mit verdoppelter Formel: *Mercuridiammonium-Quecksilberjodid.* — Quecksilberjodid liefert mit wässrigem Ammoniak ein braunes Pulver (s. oben) und eine gelbe Flüssigkeit, welche schneeweiße Flocken absetzt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 8, 481); es wird unter Ammoniak weiß, dann beim Erhitzen braunroth. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 322). — 1. Quecksilberjodid färbt sich unter conc. Ammoniak weiß und löst sich dann unter Rücklassung eines rothbraunen Pulvers von DD; die Lösung setzt beim Verdunsten an der Luft Nadeln von EE, a ab, während Jodammonium gelöst bleibt. CAILLOT u. CORRIOL (*J. Pharm.* 9, 381; *Schw.* 38, 379). — 2. Läßt man das Ammoniak nur so lange einwirken, bis das Jodquecksilber zu einem weißen Pulver geworden ist, so ist dieses dieselbe Verbindung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 170). Bei Anwendung von sehr conc. Ammoniak bildet sich b. NESSLER. — 3. Man fällt die Lösung des Quecksilberjodids in wässrigem Schwefelantimonkalium oder -Natrium durch Ammoniak. RAMMELSBERG. — 4. Aus der Lösung des Quecksilberjodids in 2 At. Jodkalium scheidet Ammoniak gelbliche Krystalle von a, bei Zusatz von mehr Ammoniak bilden sich weiße von b. Bei Anwendung einer Kaliumquecksilberjodidlösung, die auf 1 cbcm 0,2 g Quecksilberjodid hält und Ammoniakwasser, das im cbcm 0,05 g NH^3 hält, bilden sich nach Zusatz von ½ At. Ammoniak bei längerem Stehen wenige gelbliche Krystalle, deren Menge durch weiteren Zusatz von Ammoniakwasser zunimmt; erst nachdem 4 At. Ammoniak in kleinen Antheilen unter Bewegung zugesetzt sind, scheinen andere Krystalle (von b) zu entstehen. NESSLER. — Nach (1) kleine weiße Nadeln, CAILLOT u. CORRIOL, nach (2) u. (3) weißes Pulver, RAMMELSBERG, nach (4) gelbliche Nadeln, anscheinend quadratische Säulen. Verliert an der Luft schnell das Ammoniak, so daß Quecksilberjodid bleibt, noch schneller unter Wasser und verdünnten Säuren. CAILLOT u. CORRIOL. RAMMELSBERG. NESSLER.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	NESSLER (4) Mittel.
NH^3	17	3,61	3,64	3,90
HgJ^2	454	96,39	96,36	96,10
NH^3,HgJ^2	471	100,00	100,00	100,00

RAMMELSBERG's Analyse ist nach Abzug von 0,85 Proc. Wasser, NESSLER's nach Abzug von 3,23 bis 3,48 Proc. Wasser berechnet. Letzterem gelang es nie, die Krystalle ohne Ammoniakverlust so weit wie RAMMELSBERG zu trocknen.

b. $2NH^3,HgJ^2$. *Mercuridiammoniumjodid.* — 1. 100 Th. Quecksilberjodid absorbiren 7,01 Th. Ammoniak (Rechn. 7,49). Die schmutzig weiße Verbindung verliert das Ammoniak an der Luft in einigen Stunden und erhält damit wieder die rothe Farbe des Jodquecksilbers. H. ROSE (*Pogg.* 20, 161). Beim Behandeln des Quecksilberjodids mit tropfbarem Ammoniak entsteht zuerst b, welches sich schließlich im überschüssigen tropfbaren Ammoniak löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Ammoniaks eine dichte krystallische Masse, die schon an feuchter Luft durch Abscheidung von Quecksilberjodid roth wird. So nehmen 100 Th. Quecksilberjodid 7,48 Th. Ammoniak auf. Vielleicht ist die Verbindung als $NHg^2J,3NH^4J$ aufzufassen. WEYL (*Pogg.* 131, 546). — 2. Die von a (4) abgegossene Flüssigkeit, mit sehr conc. Ammoniakwasser versetzt oder mit Ammoniak gesättigt, setzt lange weiße Nadeln ab. NESSLER. — 3. Durch unter Abkühlung gesättigtes Ammoniakwasser wird Quecksilberjodid in einer halben Stunde in diese Verbindung übergeführt. Vergl. a. Wenig Jodkalium beschleunigt die Einwirkung. Hierbei nehmen 100 Th. Quecksilberjodid 6,33 Th. Ammoniak aus der Flüssigkeit auf (Rechn. 7,49). Der weiße Körper löst sich theilweise in Aether, und läßt sich durch Verdunsten des Aethers in trocknem Ammoniakstrom und nachheriges Stehen der Lösung an der Luft in wasserfreien sehr langen spießigen Nadeln erhalten. NESSLER. Ob das Wasser des ursprünglichen weißen Körpers wesentlich ist, läßt NESSLER zweifelhaft. — Zerfällt an der Luft und noch schneller im luftverdünnten Raume in Ammoniak und Quecksilberjodid. In verschlossenen Gefäßen verliert es um so weniger Ammoniak, je kleiner das Gefäß. Wird die Verbindung mit Quecksilberjodid in ein Rohr eingeschmolzen und schwach erwärmt, so ist bald der ganze Röhreninhalt gleichmäßig gelb. — Viel Wasser entzieht alles Ammoniak und läßt Quecksilberjodid. Sehr langsam zugesetztes oder schon ammoniakhaltiges Wasser färbt die Verbindung gelb und allmählich durch Zwischenstufen braun; bei richtigem Verhältniß und Temperatur scheint sich Verbindung DD zu bilden: $2(2NH^3,HgJ^2) + H^2O = 3NH^4J + NH^2(Hg.O.Hg)J$. — Wenig Weingeist löst theilweise, der Rückstand ist gelb oder bei mehr Weingeist braun. Die Flüssigkeit hält Jodammonium, Quecksilberjodid und b, letzteres durch Wasser fällbar, dann aber bald roth werdend. — Aether löst theilweise, der Rückstand ist gelb. Bildung des braunen Körpers findet nicht statt. — Wird die ätherische verdünnte Lösung zu einer Flüssigkeit gesetzt, die freie fixe Alkalien oder alkalische Erden, gesättigt-kohlens. Alkalien, Verbindungen von Kieselsäure, Thonerde oder Zinkoxyd mit Kali hält, so färbt sich letztere gelb. Halbgesättigt-kohlens. Alkalien, zinns. Kali, Boraxlösung, ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron zeigen die Färbung nicht. Cyan-, Schwefel- oder Jodkalium verhindern die Färbung der alkalischen Lösungen. NESSLER.

			H. ROSE.	NESSLER (Mittel).		
			(1)	(2)	(3)a	(3)b
2 NH^3	34	6,97	6,55	7,10	8,02	7,02
HgJ^2	454	93,02		92,90	91,98	92,98
$2NH^3,HgJ^2$	488	100,00		100,00	100,00	100,00

NESSLER's Analyse (2) ist nach Abzug von 7,28 und 5,01, (3)a nach Abzug von 9,40, (3) b (aus ätherischer Lösung) nach Abzug von 0,79 Proc. Wasser berechnet.

FF. *Jodsaures Ammonium-Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Man behandelt längere Zeit jods. Quecksilberoxyd mit überschüssigem Ammoniak und wäscht das sich bildende weiße Pulver mit Wasser. Zersetzt sich, ohne zuvor Wasser abzugeben, plötzlich bei 180° unter Bildung von viel Quecksilberjodid. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 410).

			MILLON (Mittel).
2 Hg	400	40,28	39,65
3 N	42	4,23	4,50
3 J	381	38,37	
$H^{10}O^{10}$	170	17,12	
$NH^2(Hg.O.Hg).O.JO^2,2NH^4.O.JO^2$	993	100,00	

GG. *Ammonium-Quecksilberjodid.* — Die wässrige Lösung von 2 At. Jodammonium löst in der Hitze 3 At. Quecksilberjodid. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben wieder aus, und die übrige Flüssigkeit liefert dann viel gelbe Nadeln von NH^4J,HgJ^2,H^2O. — Dieselben sind luftständig. Sie verlieren im Vacuum 3,8 Proc. Wasser und färben sich pomeranzengelb. Sie schmelzen bei gelinder Hitze zu einer Flüssigkeit, welche unter Kochen ungefähr 3 Proc. Wasser entwickelt, dicklicher und dunkelroth wird, und beim Erkalten zu wasserfreien Krystallen erstarrt, welche mit der Zeit die rothe Farbe des Jodquecksilbers annehmen. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt ein Theil des Salzes unzersetzt; der andere zerfällt in Jod, Jodquecksilber und andere Producte. — Wasser scheidet aus den Krystallen 40 Proc. Jodquecksilber, so daß die Lösung auf 2 At. Jodammonium nicht mehr ganz 1 At. Jodquecksilber hält. Beim Abdampfen und Erkälten dieser Lösung erhält man wieder Krystalle von NH^4J,HgJ^2,H^2O, so daß in der Mutterlauge überschüssiges Jodammonium bleibt. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345). Hiernach bleibt es zweifelhaft, wie es sich mit dem Salz $2NH^4J,HgJ^2$ verhält, für welches DEVILLE u. TROOST (*Instit.* 1866, 210; *J. B.* 1866, 43) die Dampfdichte bei 350° und 440° zu 6,49 und 6,38 bestimmten.

			BOULLAY.
NH^4J	145	23,50	24,3
HgJ^2	454	73,58	71,9
H^2O	18	2,92	3,8
NH^4J,HgJ^2,H^2O	617	100,00	100,00

HH. *Mercuriammoniumbromid.* NH^2HgBr? *Quecksilberbromidamidid.* — Ammoniak fällt aus wässrigem Quecksilberbromid ein weißes Pulver, nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickgas, Ammoniak, Wasserdampf und sich sublimirendes Quecksilberbromür. LÖWIG. Bei sehr langsamem Erhitzen giebt es viel Ammoniak ohne Stickgas, dann ein Sublimat von $NH^3,HgBr^2$ und als Rückstand $2(NHg^2Br),HgBr^2$. — $6NH^2HgBr = 3NH^3 + NH^3,HgBr^2 + 2NHg^2Br,HgBr^2$. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 455).

JJ. *Quecksilberbromid-Ammoniak.* — Kaltes Quecksilberbromid nimmt kein Ammoniakgas auf, aber darin gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, absorbirt es 3,41 Proc., also weniger als 1 At. Ammoniak. Doch gab der Versuch ohne Zweifel zu wenig Ammoniak, weil etwas Bromquecksilber verdampfen mußte. H. ROSE (*Pogg.* 20, 160). — Wasser zieht aus der Verbindung

Bromammonium und läßt ein gelbes Pulver, welches mit wässrigem Schwefelkalium, nicht mit Kalilauge, Ammoniak entwickelt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 248). Siehe auch HH.

KK. *Bromsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak?* — Frischgefälltes broms. Quecksilberoxydul giebt mit überschüssigem Ammoniak einen schwarzen Körper, welcher nach dem Trocknen an der Luft 74,76 bis 75,02 Proc. Quecksilberoxydul und auch etwas metallisches Quecksilber hält. Er entwickelt mit Kali einen Theil seines Ammoniaks, mit Schwefelkalium sämmtliches, 1,86 bis 2,22 Proc. betragend; löst sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Brom und Chlor mit gelber Farbe und verwandelt sich in erhitzter Salpetersäure in eine weiße unlösliche Verbindung. RAMMELSBERG.

LL. *Bromsaures Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Entsteht beim schwachen Uebersättigen des wässrigen broms. Quecksilberoxyds mit Ammoniak als ein gelbweißer, langsam sich absetzender Niederschlag. Das Filtrat hält broms. Ammoniak. — Derselbe detonirt beim Erhitzen auch bei kleinen Mengen heftig, unter Zerschmetterung des Glasrohrs und Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Beim Kochen mit wässrigem Schwefelkalium oder Jodkalium entwickelt er 3,33 Proc. Ammoniak, beim Kochen mit Kalilauge nur eine Spur. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 82).

			RAMMELSBERG.
2 Hg	400	71,43	71,52
N	14	2,50	2,75
H^2O	18	3,11	
BrO^3	128	22,86	
$NH^2(Hg.O.Hg).O.BrO^2$	560	100,00	

MM. *Ammonium-Quecksilberbromid.* — Das Quecksilberbromid löst sich reichlich in Bromammonium. Kohlens. Alkalien fällen aus der Lösung Verbindung HH. LÖWIG.

NN. *Mercuroammoniumchlorid.* *Quecksilberchlorüramidul.* — Kalomel verwandelt sich in wässrigem Ammoniak in ein schwarzes, getrocknet dunkelgraues Pulver und giebt dabei an das Ammoniak die Hälfte seines Chlors ab. KANE (*Phil. Mag. J.* 11, 504; *Pogg.* 42, 330; *Ann. Pharm.* 18, 298). — Beim Erhitzen im Glasrohr entweicht neben einer Spur Wasser viel Stickgas und Ammoniak, dann entsteht unter Erglimmen ein Sublimat von Kalomel und Quecksilber. Etwa so: $6NH^2.Hg^2.Cl = 6Hg + 3Hg^2Cl^2 + 4NH^3 + N^2$. GMELIN. Es verändert sich nicht beim Erhitzen an der Luft auf 82° oder bei längerem Kochen mit Wasser oder Ammoniak. — Beim Kochen mit wässrigem Jodkalium entwickelt es allen Stickstoff als Ammoniak, mit Kalilauge nur einen Theil. KANE. Leitet man über das zuvor bei 100° an der Luft getrocknete Pulver Chlorwasserstoffgas, so verwandelt es sich, ohne eine Spur wässrige Salzsäure zu bilden (wodurch die Abwesenheit von Sauerstoff dargethan wird), nach der Gleichung: $NH^2.Hg^2.Cl + 2HCl = Hg^2Cl^2 + NH^4Cl$, in 116,04 Proc. (Rechn. 116,16) eines weißen Gemisches von Quecksilberchlorür und Salmiak. Dies zeigt, daß NH^2 und nicht NH^3 in der Verbindung enthalten ist. ULLGREN (*Pogg.* 42, 392).

			KANE.
2 Hg	400	88,60	88,33
NH^2	16	3,54	3,36
Cl	35,5	7,86	7,95
$NH^2.Hg^2.Cl$	451,5	100,00	99,64

OO. *Quecksilberchlorür-Ammoniak.* — Sublimirtes Kalomel absorbirt unter völliger Schwärzung sehr wenig Ammoniakgas; auf nassem Wege erhaltenes nimmt 7,38 Proc. auf und bildet ein schwarzes Pulver, welches an der Luft oder bei gelindem Erhitzen alles Ammoniak verliert, wieder weiß wird und dann als Kalomel sublimirt. H. Rose (*Pogg.* 20, 158). Ueber die Dissociation dieser Verbindung s. Isambert (*Compt. rend.* 66, 1259; *J. B.* 1868, 183).

			H. Rose.
2 NH^3	34	6,73	6,87
Hg^2Cl^2	471	93,27	93,13
$2NH^3,Hg^2Cl^2$	505	100,00	100,00

PP. *Dimercuriammoniumchlorid. Chlortetramercurammonium.* — 1. Das durch Zusammenschmelzen von 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Quecksilberchlorid gebildete dunkelbraune Oxychlorid wird beim Uebergießen mit tropfbarem Ammoniak zu einem citrongelben, in tropfbarem Ammoniak unlöslichen Körper, durch mehrstündiges Ueberleiten von Luft bei 150° vom überschüssigen Ammoniak fast völlig zu befreien. $3HgO,HgCl^2 + 2NH^3 = 2NHg^2Cl + 3H^2O$. Hierbei liefern 100 Th. Quecksilberoxychlorid 99,01 Th. (Rechn. 97,82) noch ammoniakhaltiges Chlormercurammonium. — 2. Man behandelt das Dimercuriammoniumoxyd (III, 816) mit einer kalten weingeistigen Lösung von Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoffgas würde Quecksilberchlorid und Salmiak bilden. — Gelbes Pulver, welches bei 300° plötzlich in Quecksilberchlorür, in Quecksilber und Stickstoff zerfällt. — Wird von Wasser selbst beim Kochen nicht angegriffen, von verdünnter kalter Salzsäure nur schwierig und erst nach längerer Zeit gelöst. Mit Kalilösung liefert es in der Kälte Chlorkalium und ein gelbes Pulver, welches, mit ammoniakalischem Weingeist ausgewaschen und getrocknet, bei raschem Erhitzen explodirt. Kochende Kali- oder Chlorkaliumlösung zersetzen die ursprüngliche Verbindung völlig unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberchlorid und -Oxyd. Weyl.

			Weyl (Mittel).
2 Hg	400	88,98	87,96
N	14	3,13	3,37
Cl	35,5	7,89	
NHg^2Cl	449,5	100,00	

Der Stickstoff wurde zu hoch gefunden, weil die Substanz noch Ammoniak absorbirt hielt. Weyl.

QQ. *Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid.* $2NHg^2Cl,HgCl^2$. — Bleibt zurück, wenn man Mercuriammoniumchlorid (III, 835) in einer, in ein leichtflüssiges Metallgemisch eingesenkten Retorte sehr behutsam erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen, alles Quecksilberchlorid-Ammoniak sublimirt ist, und bis Kalomel zu sublimiren beginnt. $6NH^2HgCl = 3NH^3 + NH^3,HgCl^2 + 2NHg^2Cl,HgCl^2$. — Kleine rothe Krystallschuppen, dem Quecksilberoxyd ähnlich. — Zersetzt sich über dem Siedpunkte des Quecksilbers in Stickgas, sich sublimirendes Kalomel und Quecksilber: $2NHg^2Cl,HgCl^2 = N^2 + Hg + 2Hg^2Cl^2$. Löst sich in kochender Salzsäure ohne Gasentwicklung zu Salmiak und Quecksilberchlorid. $2NHg^2Cl,HgCl^2 + 8HCl = 2NH^4Cl + 5HgCl^2$. Löst sich nicht und zersetzt sich nicht beim Kochen mit selbst conc. Salpetersäure, mit verdünnter Schwefelsäure, Alkalien oder Wasser. E. Mitscherlich (*J. pr. Chem.* 19, 453).

RR. *Mercuriammoniumchlorid. Quecksilberchloridamidid. Unschmelzbarer weißer Präcipitat.* — Früher von HENNEL für eine Verbindung von gleichen At. Quecksilberoxyd und Salmiak gehalten, bis KANE zeigte, daß hiervon die Elemente von 1 At. Wasser abzuziehen sind. — Wurde sonst mit der Verbindung ZZ als *weißer Präcipitat, Mercurius präcipitatus albus* zusammenbegriffen, bis WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 203) und KANE die Verschiedenheit der beiden Arten darthaten. — Man fällt wässriges Quecksilberchlorid durch wenig vorherrschendes Ammoniak (oder tropft die Chloridlösung in sehr überschüssiges Ammoniak, MILLON), wäscht mit wenig kaltem Wasser, preßt zwischen Papier und trocknet bei gelinder Wärme. — $HgCl^2 + 2NH^3 = NH^2HgCl + NH^4Cl$. KANE. 1 At. gelöster Sublimat, durch die wässrige Lösung von 2 At. Ammoniak gefällt, liefert ein neutrales Filtrat, welches beim Abdampfen 1 At. Salmiak läßt. HENNEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 297). 1 At. Sublimat liefert 1 At. Mercuriammoniumchlorid, und das Filtrat hält 1 At. Chlor. KANE. 1 At. Sublimat liefert 1 At. gelinde getrocknetes Mercuriammoniumchlorid. GEISELER (*N. Br. Arch.* 21, 147). — Man darf den flockigen Niederschlag nicht zu lange waschen, besonders nicht mit heißem Wasser, da er sonst durch Beimischung von Oxydimercuriammoniumchlorid (III, 837) gelblich wird. KANE. — Auch bei der Fällung des Sublimats durch kohlens. Ammoniak erhält man Mercuriammoniumchlorid. DUFLOS. — Weißes, ziemlich leichtes Pulver von erdigem, dann metallischem Geschmack. FOURCROY.

Zersetzungen. Zerfällt noch vor dem Glühen ohne alle Schmelzung (doch unter gelblicher Färbung, GEISELER) in ein Sublimat von 93 Proc. Kalomel (Rechn. 93,24) und in ein Gemenge von 1 Maß Stickgas und etwa 2 M. Ammoniakgas: $6NH^2HgCl = 3Hg^2Cl^2 + N^2 + 4NH^3$. Das Kalomel zeigt sich meistens durch das Ammoniak geschwärzt. KANE. Ueber die Zersetzungsproducte bei sehr behutsamem Erhitzen s. QQ. — Entwickelt beim Erwärmen mit wässrigem Schwefelbarium oder Jodkalium unter Bildung von Quecksilbersulfid oder -Jodid allen Stickstoff als Ammoniak. KANE. — Auch die kochende gesättigte Lösung des Chlornatriums entwickelt Ammoniak, unter Auflösung von Aetzsublimat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182). Kali oder Kalk entwickeln die Hälfte des Ammoniaks und erzeugen Oxydimercuriammoniumchlorid, Ammoniak ist ohne Wirkung. KANE. — Kaltes Wasser färbt gelblich, ohne zu lösen, kochendes verwandelt rasch in gleiche Atome citrongelbes Oxydimercuriammoniumchlorid und Salmiak. $2NH^2HgCl + H^2O = NH^2(Hg.O.Hg)Cl + NH^4Cl$. KANE (*Phil. Mag. J.* 8, 495; 11,458; *Pogg.* 42, 367; *Ann. Pharm.* 18, 135 u. 188). — Ein Gemenge von 1 At. Schwefel mit 1 At. Mercuriammoniumchlorid färbt sich beim Erhitzen auf 150° gelb und entwickelt purpurrothe Dämpfe, die sich im Kolben zu einem goldgelben und einem rothen Sublimat (SOUBEIRAN's zwei Chlorschwefel-Ammoniake [I, 2, 573]) verdichten. SCHWARZENBACH (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 13, 178; *J. B.* 1864, 285). — Uebergießt man ein Gemenge von Mercuriammoniumchlorid und Jod mit Weingeist, so bildet sich zuerst Quecksilberjodid, nach einiger Zeit (war das Gemisch feingerieben, sehr bald) explodirt das Gemenge mit größter Heftigkeit. Das trockne Gemisch explodirt nicht, auch nicht beim Reiben oder unter dem Hammer, bildet aber dennoch Quecksilberjodid. Brom oder weingeistige Bromlösung scheiden unter Wärmeentwicklung den Stickstoff des Mercuriammoniumchlorids aus, ohne Bromstickstoff zu bilden. Chlorgas oder gesättigtes Chlorwasser verwandeln unter Entwicklung des Stickstoffs alles Quecksilber in Chlorid. SCHWARZENBACH (*Würzb. naturw. Zeitschr.* 2, 99; *Chem. Centr.* 1862, 751). Ueber die Einwirkung von Jod s. auch SCHWARZENBACH (*Pharm. Vierteljahrschr.* 11, 27). — Trocknes Chlorwasser-

stoffgas, bei 100°, dann bei etwas höherer Temp. über die getrocknete Verbindung geleitet, verwandelt sie ohne Entwicklung von Wasser in ein geschmolzenes durchsichtiges Gemisch von Quecksilberchlorid und Salmiak. $NH^2HgCl + 2HCl = HgCl^2 + NH^4Cl$. Hierbei sublimirt nur etwas Aetzsublimat und Salmiak, keine Spur wässriger Salzsäure. Dabei giebt 1 At. weißer Präcipitat 320,7 bis 323,5 Th. (Rechn. 324,5) des geschmolzenen Gemisches. Hierdurch wird KANE's Analyse bestätigt. ULLGREN (*Pogg.* 42, 385; *Ann. Pharm.* 26, 203). — Beim Kochen mit überschüssigem wässrigem Kupferchlorid erhält man Braunschweiger Grün (III, 645) und eine Lösung von Alembrothsalz. $3NH^2HgCl + 4CuCl^2 + 3H^2O = 3CuO,CuCl^2 + 3(NH^4Cl,HgCl^2)$. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 382). — Löst sich in heißem wässrigem Salmiak oder salpeters. Ammoniumoxyd, BRETT, leicht in Salzsäure als Quecksilberchlorid und Salmiak, in Schwefel- oder Salpetersäure als Quecksilberchlorid und schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd und Ammoniumoxyd. FOURCROY. Giebt mit Wasser und zum Lösen hinreichender Schwefelsäure gekocht das Salz: $2NH^4Cl,HgCl^2,2Hg.O^2.SO^2$ (III, 843). Mit Salpetersäure stark angesäuertes Wasser wirkt in der Kälte wenig ein, in der Wärme löst es unter Bildung von Salz $NH^4.O.NO^2,2HgCl^2$ (III, 848) und anderen Producten. — Wird 1 Th. Mercuriammoniumchlorid mit 2 Th. halbgesättigt-oxals. Kali und hinreichendem Wasser gekocht, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung unlösliches oxalsaures Quecksilberoxydul: $4KH.O^2.C^2O^2 + 2NH^2HgCl = 2CO^2 + 2\ NH^4Cl + 2K^2.O^2.C^2O^2 + Hg^2.O^2.C^2O^2$. Das Filtrat setzt in directem Sonnenlicht sogleich Kalomel ab. — Mit halbgesättigt-weinsaurem Kali und genügendem Wasser gekocht, entwickelt es Kohlensäure, aus der Lösung krystallisiren nach einander verschieden aussehende Salze, alle Chlor, Weinsäure, Quecksilber und Kalium, kein Ammoniak haltend, und nicht genau untersucht. — Beim Kochen des Präcipitats mit Essigsäure scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung Quecksilber aus. Die Lösung giebt beim Eindampfen gelbliche krystallische Krusten, sich am Lichte schwärzend, Chlor (13,05 Proc.), Essigsäure Quecksilber (72,86 Proc.) und Ammoniak haltend. KOSMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 238; *J. B.* 1847 u. 1848, 488, wo auch über die Einwirkung von schwefels. Chinin und Schwefelsäure auf den Präcipitat nachzusehen). — Mercuriammoniumchlorid löst sich in wässriger Blausäure. HENNEL. — Mit wässrigem Cyanplatinkalium gekocht, scheidet es allmählich gelbes Oxydimercuriammoniumchlorid aus, das Filtrat giebt beim Verdunsten Cyanplatinammonium: $4NH^2HgCl + 2KCy,PtCy^2 + 2H^2O = 2NH^4Cy,PtCy^2 + 2NH^2.(Hg.O.Hg)Cl + 2KCl$. SCHWARZENBACH (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 11, 26; *J. B.* 1862, 219). — Mit Wasser angerührt verwandelt es sich auf Zusatz von Amylmercaptan in einen weißen krystallischen Körper, der bei 100° getrocknet, durch Destillation zu salzs. Amylamin und Quecksilbersulfid wird. $2NH^2HgCl + 4C^5H^{11}.S.H = (C^5H^{11})^2.S^2.Hg + N^2H^6,HgCl^2 = 2HgS + 2[NH^2(C^5H^{11}),HCl]$. WAGNER (*J. pr. Chem.* 53, 378; *J. B.* 1851, 497). Ueber den verwickelten Vorgang bei Einwirkung von Jodäthyl s. SONNENSCHEIN (*Ann. Pharm.* 101, 20; *J. B.* 1857, 384).

			KANE.	RIEGEL.	MILLON (Mittel). a.	MILLON (Mittel). b
Hg	200	79,52	78,60	78,85	79,01	77,67
N	14	5,57	6,37	6,35	5,71	6,10
2 H	2	0,79				
Cl	35,5	14,08	13,85	13,86	14,15	15,26
Wasser			0,58			
NH^2HgCl	251,5	100,00	99,40	99,06		

a war durch Eintropfen der Sublimatlösung in sehr überschüssiges Ammoniak dargestellt und mit kaltem Wasser gewaschen, b ebenso, nicht gewaschen, sondern nur gepreßt. MILLON.

SS. *Mercuriammonium-Quecksilberchlorid.* — Man setzt in Antheilen Ammoniakwasser zu sehr überschüssiger kalter Quecksilberchloridlösung. — Weißer pulvriger Niederschlag, dem Mercuriammoniumchlorid ganz ähnlich. Verändert sich schon beim Waschen mit kaltem Wasser. S. III, 835 u. 837 (TT). MILLON.

			MILLON. a.	MILLON. b.
2 Hg	400	76,56	76,04	75,52
N	14	2,68		
2 H	2	0,38		
3 Cl	106,5	20,38	21,53	
$NH^2HgCl,HgCl^2$	522,5	100,00		

a war aus mäßig conc., b aus gesättigter Sublimatlösung gefällt. MILLON.

TT. *Mercuriammoniumchlorid mit Oxydimercuriammoniumchlorid.* a. $4NH^2HgCl,NH^2(Hg.O.Hg)Cl$. — Man gießt kochende Sublimatlösung in sehr überschüssiges Ammoniak und wäscht vollständig mit kaltem Wasser aus. — Schwach gelblich. MILLON. — b. $NH^2HgCl,2NH^2(Hg.O.Hg)Cl$. — 1. Man wäscht Verbindung SS vollständig mit kaltem Wasser aus. — 2. Man versetzt sehr überschüssige kochende Sublimatlösung mit Ammoniak in Antheilen. — Schwach gelbliches Pulver. MILLON.

a.			MILLON. (Mittel).
6 Hg	1200	81,44	81,45
5 N	70	4,75	4,92
$H^{10}O$	26	1,76	
5 Cl	177,5	12.05	12.21
$4NH^2HgCl,NH^2(Hg.O.Hg)Cl$	1473,5	100,00	

b.			MILLON. (Mittel).
5 Hg	1000	84,28	84,56
3 N	42	3,54	
H^6O^2	38	3,20	
3 Cl	106,5	8,98	8,76
$NH^2HgCl,2NH^2(Hg.O.Hg)Cl^2$	1186,5	100,00	

UU. *Oxydimercuriammoniumchlorid.* — 1. Man kocht den schmelzbaren (III, 835) oder den unschmelzbaren Präcipitat (III, 839) mit Wasser aus. 2 At. Quecksilberchlorid mit Ammoniak gefällt und gekocht, bis der Niederschlag vollständig in das hellgelbe Pulver verwandelt ist, liefern 454,3 (1 At. = 467,5) Th. gelbes Pulver; die Flüssigkeit hält 102,4 (3 At. = 106,5) Th. Chlor, nebst einer Spur Quecksilber. Auch kann man weißen Präcipitat mit Kali auskochen. KANE (*Pogg.* 42, 367). Ob überschüssiges Ammoniak durch Quecksilberchlorid zersetzt wird oder umgekehrt, ob kalt oder heiß gefällt wird, immer erhält man diese Verbindung, wenn nur der Niederschlag durch heißes Wasser ausgewaschen wird. MILLON. — 2. Man leitet über, bei 100° getrocknetes Quecksilberoxychlorid, $3HgO,HgCl^2$ (durch Kochen von Quecksilberoxyd mit überschüssigem Chlorid dargestellt), bei 150° trocknes Ammoniakgas. ULLGREN. — 3. Man zersetzt Quecksilberchlorid-Ammoniak a, β (III, 840) durch kochendes Wasser. WEYL. — Hellgelbes, schweres Pulver, nach raschem Trocknen körnig. Das durch Kochen mit Kali erhaltene ist etwas blasser gelb und verzischt etwas stärker bei raschem Erhitzen. KANE. Entwickelt bei allmählichem Erhitzen Ammoniak, Stickgas und Wasser, dann sublimiren 94,01 Proc. Kalomel und Quecksilber; es bleibt kein Oxyd zurück. KANE. Wässriges Schwefelkalium bildet Schwefelquecksilber und entwickelt Ammoniak, ULLGREN, wässriges Jodkalium bildet Oxydimercuriammoniumjodid, welches durch überschüssiges Jodkalium unter Freiwerden von Ammoniak theilweis zersetzt wird (III, 830). Auch kochend gesättigtes Chlorkalium oder Chlornatrium entwickeln mit Oxydimercuriammoniumchlorid Ammoniak und nehmen Queck-

silber auf. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 181). Heiße conc. Salpetersäure entwickelt salpetrige Säure. ULLGREN (*Pogg.* 42, 385). — Kochende Kalilauge entwickelt kein Ammoniak und verändert nur etwas die Farbe. KANE. ULLGREN. — Das Oxydimercuriammoniumchlorid löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Salz- oder Salpetersäure. KANE (*Pogg.* 42, 367).

			KANE.
2 Hg	400	85,57	86,23
N	14	2,99	
H^2O	18	3,85	
Cl	35,5	7,59	7,77
$NH^2(Hg.O.Hg)Cl$	467,5	100,00	

VV. *Oxydimercuriammoniumchlorid mit Oxytrimercuriammoniumchlorid.* — 1. Man löst schwefels. Mercuridiammoniumoxyd (W, c,f β, III, 825) in verdünnter Salzsäure und gießt die Lösung in überschüssige, verdünnte Kalilauge, wobei unter Ammoniakentwicklung ein weißer Niederschlag entsteht. $2N^2H^6Hg.O^2.SO^2 + 2HCl = N^2H^6Hg.O^2.SO^2,N^2H^6HgCl^2 + H^2.O^2.SO^2$ u. $5[N^2H^6Hg.O^2.SO^2, N^2H^6HgCl^2] + 8K^2O = 2[NH^2(Hg.O.Hg)Cl,NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg)Cl] + 16NH^3 + 6KCl + 5K^2.O^2.SO^2 + 2H^2O$. — 2. Löst man den so gebildeten Niederschlag in verdünnter Salzsäure und gießt die Lösung wieder in Kalilauge, so wird der Niederschlag ohne Ammoniakentwicklung unverändert gefällt. Mit heißem Wasser zu waschen. — Weiß, schwer, erdig, wird bei 115° gelb, ohne an Gewicht zu verlieren, in höherer Temperatur braun, dann dunkelbraun, verliert Wasser und sublimirt bei fortgesetztem Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von salpetriger Säure, Bildung von Kalomel und Quecksilberdampf. — Löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, schwerer in selbst stark verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, nicht in conc. Schwefelsäure. Löst sich in kochender Salmiaklösung mit reichlicher Ammoniakentwicklung, in kochendem schwefels. Ammoniumoxyd ohne solche. Verdünnte Kalilauge entzieht erst bei längerem Kochen allmählich kleine Mengen Chlor, während Spuren Ammoniak entweichen und das Salz gelb und körnig wird. Conc. Kali läßt endlich reines Quecksilberoxyd. S. unten. Schwefelwasserstoff zerlegt völlig in Quecksilbersulfid und Salmiak. SCHMIEDER.

			SCHMIEDER (Mittel).	
			(1)	(2)
5 Hg	1000	86,88	86,91	86,42
2 N	28	2,43	2,53	2,54
H^4O^3	52	4,52		
2 Cl	71	6,17	6,51	6,56
$NH^2(Hg.O.Hg)Cl,NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg)Cl$	1151	100,00		

WW. *Oxytrimercuriammoniumchlorid.* — Man kocht die vorige Verbindung frisch gefällt mit conc. Kalilauge, bis sie gelb und körnig geworden ist, und wäscht mit heißem Wasser. Bei fortgesetztem tagelangem Kochen mit neuer Kalilauge bleibt reines Quecksilberoxyd. — Verhält sich beim Erhitzen wie die vorige Verbindung. SCHMIEDER.

			SCHMIEDER.
3 Hg	600	87,78	87,81
N	14	2,05	
H^2O^2	34	4,96	
Cl	35,5	5,21	5,18
$NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg)Cl$	683,5	100,00	

XX. *Quecksilberchlorid-Ammoniak.* — a. $2NH^3,HgCl^2$. — *α. Mercuridiammoniumchlorid. Schmelzbarer weißer Präcipitat.* — 1. Man tropft in ein kochendes wässriges Gemisch von Salmiak und Ammoniak Quecksilberchloridlösung, so lange sich der Niederschlag wieder löst, und läßt zum Krystallisiren erkalten. Ist bisweilen mit wenig unschmelzbarem weißen Präcipitat (III, 835) verunreinigt. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453). — 2. Man kocht den unschmelzbaren weißen Präcipitat mit Salmiaklösung, KANE, oder vertheilt ihn in 120 Th. Wasser, setzt mehr als 2 Th. Salmiak hinzu und leitet Kohlensäure ein, bis sich Alles gelöst hat. Die Lösung setzt an einem warmen Orte krystallische Rinden von schmelzbarem Präcipitat ab. KRUG (*Arch. Pharm.* [2] 42, 1). — Rothes Quecksilberoxyd wirkt auf kalte Salmiaklösung nicht ein; in erwärmter färbt es sich, wenn gleiche At. Oxyd und Salmiak vorhanden sind, blaßgelb, bei 2 At. Salmiak wird es zu (unschmelzbarem) weißem Präcipitat, GEIGER (*Mag. Pharm.* 11, 153), bei überschüssigem Salmiak zu schmelzbarem. GMELIN.

Fällt man, dem älteren Verfahren folgend, ein Gemisch von gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Salmiak mit kohlens. Alkalien, so ist die Zusammensetzung des Niederschlages eine wechselnde: 1. Bei 4 At. gesättigt-kohlens. Natron oder $^2/_3$-gesättigt-kohlens. Ammoniumoxyd auf 3 At. Quecksilberchlorid und dem gleichen Gewicht Salmiak erhält man bei 0° fast ohne Kohlensäureentwicklung sogleich einen weißen, voluminösen, fast schlammigen, sich schwer absetzenden Körper, der möglichst schnell abfiltrirt, annähernd die Zusammensetzung des unschmelzbaren Präcipitats hat (gef. im Mittel aus kohlens. Ammoniumoxyd : 81,58 Proc. Hg, 12,45 Cl, 4,56 N; aus kohlens. Natron : 81,98 Hg, 12 Cl und 4,6 N; Rechn. für NH^2HgCl = 79,52; 14,08; 5,57). Er ist ganz amorph, verflüchtigt sich in der Röhre ohne zuvor zu schmelzen und giebt ein Sublimat von Kalomel nebst einer Spur freien Quecksilbers. Die Abweichungen von der Rechnung rühren von beigemengtem Quecksilberoxychlorid $3HgO, HgCl^2$ her, aus unschmelzbarem Präcipitat durch die Einwirkung der Kohlensäure gebildet, wie auch der unschmelzbare Präcipitat (III, 835) durch Kohlensäure und Wasser unter Bildung von Quecksilberoxychlorid und halbgesättigt-kohlens. Ammoniumoxyd zersetzt wird: $4NH^2HgCl + 5H^2O + 2CO^2 = 3HgO,HgCl^2 + 2NH^4Cl + NH^4.H.O^2.CO$. Das Filtrat vom zuerst gebildeten Niederschlage setzt in der Wärme unter langsamer Kohlensäureentwicklung krystallische Rinden ab, hauptsächlich aus schmelzbarem Präcipitat mit wenig unschmelzbarem bestehend (gef. in dem mit kohlens. Ammoniak gebildeten im Mittel 67,02 Hg, 22,29 Cl, 10,77 NH^3; mit kohlens. Natron 68,62 Hg, 21,26 Cl, 10,14 NH^3; Rechn. für $2NH^3,HgCl^2$ s. u.). Diese sind weiß, schwer, schmelzen in der Röhre sehr leicht und liefern unter Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff ein Sublimat, welches wieder schmilzt und herunter fließt. Das Sublimat besteht aus b und wenig Kalomel, letzteres von unschmelzbarem Präcipitat herrührend. — 2. Fällt man obiges Gemisch durch $^2/_3$-gesättigt-kohlens. Ammoniak bei 20°, so löst sich der gebildete Niederschlag anfangs wieder, bleibt dann als schweres, weißes, fast körnig krystallisches Pulver, welches sich schwer in kohlensäurehaltiges Wasser, leichter in Lösungen von kohlens. Ammoniumoxyd oder Salmiak auflöst und beim Erhitzen Ammoniak und Stickgas liefert, schmilzt, dann wieder fest wird und sich schließlich allmählich völlig unter Bildung von Kalomel und b verflüchtigt. Es hält im Mittel 73,84 Hg, 17,82 Cl, 8,44 NH^3 (Rechn. für $2NH^2HgCl,N^2H^6HgCl^2$ = 74,26; 17,57; 8,42). Das möglichst schnell abgetrennte Filtrat dieser Krusten liefert weiße Rinden von derselben Zusammensetzung (gef. im Mittel : 73,15 Proc. Hg, 18,26 Cl, 8,61 NH^3). — 3. Leitet man während der Fällung Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so hält der erste Niederschlag 75,52 Proc. Hg, 17,38 Cl, 8,21 NH^3, der letzte 73,29 Proc. Hg, 18,37 Cl, 8,66 NH^3. — 4. Kohlens. Ammoniumoxyd, bei 22° statt des kohlens. Natrons angewandt, fällt zu Anfang fast nur unschmelzbaren Präcipitat; aus der schnell abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen Krystallrinden mit: 73,45 Proc. Hg, 18,18 Cl, 8,5 NH^3. KRUG. Ob hier eine bestimmte Verbindung oder ein Gemisch vorliegt, wagt KRUG nicht zu entscheiden. — Einen ganz ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $NH^2HgCl,N^2H^6HgCl^2$ erhielt HIRZEL (*Zeitschr. Pharm.* 1853, 3; *J. B.* 1853, 381) bei Einwirkung einer kalten wässrigen Lösung von Alembrothsalz (III, 841) auf überschüssiges Ammoniak als weißen Niederschlag, der beim

Erhitzen gelb wird, Ammoniak und Kalomel entwickelt, und hierauf zur rothgelben Flüssigkeit schmilzt, welche krystallisch als Quecksilberchlorid-Ammoniak erstarrt. Siedendes Wasser entzieht Salmiak und läßt gelbes Oxydimercuriammoniumchlorid. HIRZEL.

Nach (1) kleine Rhombendodekaëder, MITSCHERLICH; nach (2) weißes Pulver. — Schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickgas und Ammoniak zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, WÖHLER, und sublimirt dann theils als durchsichtige, gummiähnliche, theils als weiße undurchsichtige Masse, welche an Wasser Salmiak und Quecksilberchlorid abtritt, während Kalomel bleibt. War der Präcipitat vorher gut getrocknet, so liefert er hierbei kein Wasser. KANE (*Ann. Chim. Phys* 72, 380). Der Präcipitat verändert sich nicht bei 135°; bei 180° giebt er Ammoniak und ein weißes Sublimat, bei 300° schmilzt er zu einer dünnen gelblichen Flüssigkeit. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 311). — Unterbricht man das Erhitzen, wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so erstarrt die dunkel gewordene Flüssigkeit zu einer rothbraunen faserigen Masse. KRUG u. VAHLE (*N. Br. Arch.* 27, 40). — Kochendes Wasser verwandelt diesen weißen Präcipitat in dasselbe gelbe Pulver UU, wie den unschmelzbaren, nur daß es bei ersterem viel mehr Salmiak aufnimmt. KANE. — Säuren, auch conc. Essigsäure lösen den Präcipitat. Kalilauge zersetzt nicht in der Kälte, sondern erst bei anhaltendem Kochen, dann unter Ammoniakentwicklung. WEYL.

			KANE.
Hg	200	65,57	65,81
2 N	28	9,19	8,96
6 H	6	1,96	1,92
2 Cl	71	23,28	22,57
$2NH^3,HgCl^2$	305	100,00	99,29

β. $4NH^3,2HgCl^2$. — Vielleicht *Dimercuriammoniumchlorid mit Salmiak*, $NHg^2Cl,3NH^4Cl$. WEYL. — Im Ueberschuß angewandtes tropfbares Ammoniak löst Quecksilberchlorid, und setzt nach längerer Einwirkung und Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks eine weiße krystallische Masse ab, welche 65,75 Proc. Quecksilber, 9,15 Stickstoff hält (Rechn. 65,57 und 9,19). — Bei kürzerer Einwirkung des tropfbaren Ammoniaks bildet sich nur *a*. Beim Erhitzen erfolgt mit beginnendem Schmelzen Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff und Bildung von Kalomel, Quecksilber und Salmiak. — Kaltes Wasser erzeugt Salmiak und einen weißen amorphen Körper, dem kochendes Wasser noch Salmiak entzieht, bis gelbes Oxydimercuriammoniumchlorid (III, 837) bleibt. Verhält sich gegen Säuren wie *α*. Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak, unter Abscheidung eines gelben Pulvers, das dann unter Entfärbung weiter zersetzt wird. Durch Anwendung weingeistigen Kalis gelingt es, das gelbe Pulver ziemlich unzersetzt zu sammeln. Es zeigt große Aehnlichkeit mit Dimercuriammoniumoxydhydrat (III, 816), leichte Zersetzbarkeit durch Wasser und explosives Zerfallen beim Erhitzen. WEYL (*Pogg.* 131, 547).

b. $NH^3,HgCl^2$. Mit verdoppelter Formel: *Mercuridiammonium-Quecksilberchlorid*. — 1. Man erhitzt Quecksilberchlorid in trocknem Ammoniakstrom. In der Kälte wird das Ammoniak sehr langsam absorbirt, in 2 Tagen zu 5,75 Procent; aber gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, nimmt der Sublimat sogleich 6,8 Proc. auf. H. ROSE. GROUVELLE. — 2. Man destillirt Quecksilberoxyd mit Salmiak. MITSCHERLICH. — Die Verbindung gleicht dem Aetzsublimat, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in Tropfen, ohne beträchtlichen Ammoniakverlust. Sie löst sich nicht in

Wasser, wird aber bei längerem Kochen damit gelblich; auch in Kalilauge färbt sie sich blaßgelb. H. Rose (*Pogg.* 20, 158). — Sie löst sich in Wasser als Alembrothsalz, während unschmelzbarer weißer Präcipitat bleibt. Kane. $2(NH^3,HgCl^2) = NH^2HgCl + NH^4Cl,HgCl^2$. — Sie löst sich theilweise in Wasser, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd-Ammoniak (?), von welchem sich aus der Lösung noch ein Theil durch Kali fällen läßt. Grouvelle (*Schw.* 33, 433).

			H. Rose.
NH^3	17	5,9	6,37
$HgCl^2$	271	94,1	93,63
$NH^3,HgCl^2$	288	100,0	100,00

YY. *Quecksilberchlorid-Salmiak.* — a. *Mit überschüssigem Salmiak.* — *Sal Alembroth der Alchemisten.* — Wird gewöhnlich durch Auflösen gleicher Theile Quecksilberchlorid und Salmiak in Wasser und Abdampfen dargestellt. Hierbei kommen fast 6 At. Salmiak auf 1 At. Quecksilberchlorid. — Auch beim Kochen von Salmiaklösung mit Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul (hier unter Ausscheidung von Metall) bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine Lösung von Quecksilberchlorid-Salmiak; ebenso beim Kochen mit kohlens. Oxyd oder Oxydul unter Entwicklung von kohlens. Ammoniak. Wittstein (*Repert.* 57, 70).

1 At. Quecksilberchlorid löst sich bei 15,6° in 272 Th. gesättigter Salmiaklösung. [Hierin sind nach I, 2, 568 ungefähr 72 Th. Salmiak anzunehmen.] Die so mit Aetzsublimat gesättigte Salmiaklösung löst jetzt noch etwas über 74 Th. Salmiak auf (dadurch entsteht das Verhältniß von 3 At. Aetzsublimat auf etwa 8 At. Salmiak). J. Davy (*Phil. Transact.* 1822, 362).

Die Lösung von gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Salmiak in Wasser giebt mit ätzenden und kohlens. Alkalien weißen Präcipitat. Auch Brunnenwasser, wenn es kohlens. Kalk hält, fällt denselben, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. Zucker fällt daraus nicht in der Kälte, aber bei 87° Kalomel. Schindler (*Mag. Pharm.* 29, 265; *Repert.* 36, 238). Vergl. Winckler (*Repert.* 33, 196; 38, 255).

b. $2NH^4Cl,HgCl^2$. — 1. Die Lösung von gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Salmiak liefert beim Abdampfen und Erkälten zuerst Krystalle von Salmiak, dann bei weiterem Abdampfen und Erkälten neben Salmiak auch Krystalle des Doppelsalzes, mechanisch zu trennen, und durch Umkrystallisiren zu reinigen. Soubeiran (*J. Pharm.* 12, 184 u. 238; *N. Tr.* 13, 1, 201). Man erhält nie Krystalle, die mehr als 2 At. Salmiak auf 1 Quecksilberchlorid halten. Hirzel (*Zeitschr. Pharm.* 1853, 3; *J. B.* 1853, 381). — 2. Man läßt die Auflösung von 2 At. Salmiak und 1 At. Quecksilberchlorid in wenig kochendem Wasser erkalten, gießt die Mutterlauge von den Krystallen ab, welche überschüssiges Quecksilberchlorid halten, verdunstet sie zum Krystallisiren und erhält dann aus der noch übrigen Mutterlauge durch Verdunsten an der Luft oder im Vacuum besonders schöne Krystalle. — Wasserhelle lange, gerade abgestumpfte rhombische Säulen und Nadeln, bisweilen die Endkanten oder die stumpfen Ecken abgestumpft. Soubeiran. Combinationen von ∞P, P, 0P. — $\infty P : \infty P = 108°45'$; $\infty P : P = 143°0'$ (approx.). Isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Rammelsberg (*Pogg.* 90, 34). Sie sind luftbeständig, werden aber schon bei 40° undurchsichtig und verlieren bei 100° 5,5 Proc. Wasser. — Bis zur theilweisen Sublimation erhitzt, zerfällt das Salz in ein ammoniakreicheres Sublimat und einen quecksilberreicheren Rückstand. Das Salz löst sich in 0,66 Th. Wasser von 10° und fast in jeder Menge kochendem Wasser. Die kochende Lösung entwickelt Dampf von metallischem Geschmack. Sie wird durch wenig Schwefelwasserstoff weiß, durch mehr schwarz gefällt; sie giebt mit Kali oder Natron unter

Entwicklung von Ammoniak weißen Präcipitat, wird aber durch Ammoniak nicht niedergeschlagen (sie wird weiß gefällt, GMELIN, HIRZEL; vgl. III, 839 unten), und durch Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. SOUBEIRAN. — Die Lösung von 1 At. Quecksilberchlorid und 2 At. Salmiak in 96 Th. (5¹/₃ At.) Wasser ist bei ungefähr 41° flüssig, und setzt bei langsamem Erkalten gedrückte 4-seitige Säulen ab; beträgt die Wassermenge 288 Th. (16 At.), so hat die Lösung 1,58 spec. Gew. und ist noch bei 13° flüssig. J. DAVY.

			SOUBEIRAN.
2 NH^3	34	8,59	9,0
2 H	2	0,50	
Hg	200	50,50	51,2
4 Cl	142	35,86	36,2
H^2O	18	4,55	5,5
$2NH^4Cl,HgCl^2,H^2O$	396	100,00	

c. $NH^4Cl,HgCl^2$. — 1. Man sublimirt ein Gemisch aus gleichen Atomen Salmiak und Quecksilberchlorid. J. DAVY. — 2. Man löst dasselbe Gemisch in Wasser und läßt krystallisiren. — Je nach den Umständen erhält man Krystalle des wasserfreien oder des einfach-gewässerten Salzes. KANE. — *α*. Die wasserfreie Verbindung schießt in Rhomboëdern an. KANE. Sie ist leicht schmelzbar und gesteht beim Erkalten zur grauweißen schwach perlglänzenden Masse. Sie verdampft erst bei einer viel höheren Temperatur, als Salmiak oder Quecksilberchlorid für sich, und zwar unter einiger Zersetzung, so daß die sublimirte Masse Spuren von Kalomel und Salzsäure beigemengt enthält. J. DAVY. — *β*. Die gewässerten Krystalle sind lange seidenglänzende Nadeln. KANE. Sie haben dieselbe Form, wie das entsprechende Kaliumsalz (III, 856). MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453). — Die Lösung von 1 At. der trocknen Verbindung in 8 At. Wasser ist bei 60° flüssig und gesteht beim Erkalten in Nadeln; die in 16 At. Wasser bildet bei 29° eine Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. und erstarrt bei 13°. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 382).

d. $2NH^4Cl,3HgCl^2,4H^2O$. — Man behandelt die Lösung von Salz e mit sehr überschüssiger Salzsäure oder löst in dieser Säure ein Gemenge von 2 At. Salmiak und 3 Quecksilberchlorid. HOLMES (*Chem. News* 5, 351; *J. B.* 1862, 218). — e. $2NH^4Cl,9HgCl^2$. — Beim Erkalten der Lösung von 1 Th. Salmiak und 25 Th. Quecksilberchlorid in Salzsäure. HOLMES.

ZZ. *Quecksilberchlorid mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd.* — Aus dem wässrigen Gemisch der beiden Salze krystallisirt das Doppelsalz in perlglänzenden Blättchen, besonders reichlich wenn die heiß gesättigte Lösung des Quecksilberchlorids in die kalte Lösung des schwefligs. Salzes gegossen wird. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Kalomel. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 95; *J. B.* 1852, 418).

			PÉAN DE SAINT-GILLES.
2 $(NH^4)^2O$	104	9,95	
2 SO^2	128	12,26	12,09
3 Hg	600	57,44	57,47
6 Cl	213	20,35	19,95
$2(NH^4)^2.O^2.SO,3HgCl^2$	1045	100,00	

AAA. *Quecksilberchlorid mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Salmiak.* — Man kocht den unschmelzbaren Präcipitat mit einer genügenden Menge von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bis zur vollständigen Auflösung und verdunstet auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung. Die weißen Blätter sind zwischen Papier zu pressen. Die Mutterlauge hält schwefelsaures Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammoniumoxyd. $4NH^2Hg.Cl + 4H^2.O^2.SO^2 = HgCl^2, 2NH^4Cl, 2Hg.O^2.SO^2 + Hg.O^2.SO^2 + (NH^4)^2.O^2.SO^2$. — Zersetzt sich mit Wasser und wird gelb, Kali entwickelt reichlich Ammoniak. Giebt an Aether alles Quecksilberchlorid ab. KOSMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 238; *J. B.* 1847 u. 1848, 448).

			KOSMANN.
2 NH^4	36	3,71	
3 Hg	600	61,86	60,92
2 SO^3	160	16,49	18,16
4 Cl	142	14,64	13,23
2 O	32	3,30	
$2NH^4Cl, HgCl^2, 2Hg.O^2.SO^2$	970	100,00	

Da das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte, hielt es etwas überschüssige Schwefelsäure. KOSMANN.

BBB. *Quecksilberfluorür-Ammoniak.* — Der in flußsaurer Quecksilberfluorürlösung durch Ammoniak erzeugte schwarze Niederschlag verändert sich bald, s. Quecksilberfluorür (III, 801). Das krystallische Quecksilberfluorür absorbirt sehr langsam, das aus flußsaurer Lösung mit Fluorkalium gefällte Quecksilberfluorür etwas schneller (jedoch erst nach 2- bis 3-tägiger Behandlung) 7,63 Proc. trocknes Ammoniakgas unter Schwärzung. In trockner Luft anscheinend beständig; selbst in trocknem Luftstrom auf 100° erwärmt, verliert es nur 0,2 Proc. Ammoniak, zugleich wird sehr wenig Quecksilber abgeschieden. Durch Wasser scheint es in Quecksilber und eine Quecksilberoxydverbindung zerlegt zu werden. FINKENER (*Pogg.* 110, 147; *J. B.* 1860, 193).

			FINKENER (Mittel).
2 NH^3	34	7,2	7,09
Hg^2F^2	438	92,8	
$2NH^3, Hg^2F^2$	472	100,0	

CCC. *Wasserstoff-Oxydimercuriammoniumfluorid.* — *Gewässertes Quecksilberoxyfluoridamidid.* — Versetzt man eine Lösung von Quecksilberfluorid in Flußsäure mit Ammoniak in geringem Ueberschuß, so scheidet sich in der Kälte erst allmählich, beim Erwärmen sofort eine weiße Gallerte aus, die beim Auswaschen ohne Zersetzung pulverig wird. — Neben Schwefelsäure getrocknet schön weißes Pulver. — Mit Bleioxyd im Glaskölbchen auf etwa 200° erhitzt, giebt es außer einem Sublimat von Quecksilber stark ammoniakalisches Wasser unter Stickstoffentwicklung: $6PbO + 6(NH^2[Hg.O.Hg]F,HF) = 6PbF^2 + 9HgO + 3Hg + 3H^2O + 4NH^3 + N^2$. Gefunden wurden 4,79 Proc. Ammoniak + Wasser, 1,05 Proc. Stickstoff (Rechn. 4,32 u. 0,99). FINKENER (*Pogg.* 110, 632).

		Neben Schwefelsäure.	FINKENER (Mittel).
2 Hg	400	84,93	84,58
2 F	38	8,07	7,89
O	16	3,39	3,38
NH^3	17	3,61	3,57
$NH^2(Hg.O.Hg)F,HF$	471	100,00	99,42

DDD. *Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak?* — *Mercurius solubilis Hahnemanni.* — Man fällt sehr verdünntes salpeters. Quecksilberoxydul, welches möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure und von salpeters. Quecksilberoxyd ist, in der Kälte unter Umrühren durch allmählich in unzureichender Menge zugesetztes, sehr verdünntes wässriges oder weingeistiges Ammoniak, bringt den Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, preßt ihn zwischen Papier und trocknet ihn im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur. — Schon die ersten Antheile Ammoniak fällen mit eben so viel Salpetersäure und Ammoniak verbundenes Oxydul, wie die folgenden. C. G. Mitscherlich. Nach Soubeiran hält der erste Niederschlag Oxydul mit etwas Salpetersäure, aber kein Ammoniak. Nach Pagenstecher ist der erste Niederschlag, welchen sehr wenig Ammoniak erzeugt, heller, als der hierauf durch mehr Ammoniak hervorgebrachte; Mitscherlich bemerkte diesen Unterschied nie; sehr wenig Ammoniak färbt die Lösung dunkelbraun. — Uebersättigt man die Quecksilberlösung mit Ammoniak, so hält das Filtrat basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak [Salz FFF, e?], welches sich beim Verdunsten des Ammoniaks in Krystallen ausscheidet. Pagenstecher.

Hält die Quecksilberlösung Oxyd beigemischt, so fällt zugleich basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak [Salz FFF, c?] nieder, welches die Farbe des Niederschlags blasser grau macht; bei überschüssiger Salpetersäure entsteht eine größere Menge von salpeters. Ammoniak, welches, wenn es im Ueberschuß einwirkt, vermöge seiner größeren Affinität zum Quecksilberoxyd, als zum Quecksilberoxydul, einen Theil des Oxyduls im Niederschlage in Metall und Oxyd zersetzt, so daß sich dem Niederschlage Quecksilber und basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak beimengt. Aus demselben Grunde ist baldige Filtration nach der Fällung nöthig. C. G. Mitscherlich.

Wenn das Ammoniak auf einzelne Theile der Lösung im Ueberschuß einwirkt, so zersetzt es den hier erzeugten Niederschlag um so leichter, je concentrirter es ist, in Metall und in basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich in überschüssigem Ammoniak löst, dann beim Vermischen mit der übrigen Flüssigkeit gefällt wird. C. G. Mitscherlich. Daher ist große Verdünnung des Ammoniaks, langsames Hinzugießen durch eine feine Spitze und beständiges starkes Umrühren nöthig. Auch halten Pagenstecher und Pleischl es für nachtheilig, wenn das Ammoniak auf die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt, (wohl, weil es sich, als specifisch leichter, dann nicht so schnell mischt), und empfehlen, das Ammoniak durch einen Scheidetrichter einzugießen, dessen Schnabel zugleich zum Umrühren dient.

Fügt man soviel Ammoniak hinzu, daß die Salpetersäure größtentheils dadurch gesättigt wird, so färbt sich der anfangs fast schwarze Niederschlag immer heller grau, theils weil die Quecksilberlösung häufig von Haus aus Oxyd enthält, und daher bei weiterer Sättigung der Säure basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak absetzt; theils weil sich dasselbe Salz durch örtlich überwiegende Einwirkung des Ammoniaks erzeugt, anfangs in der saureren Flüssigkeit gelöst bleibt und dann bei weiterem Ammoniakzusatz niederfällt. — Noch lange, ehe alkalische Reaction eintritt, findet nach C. G. Mitscherlich die Zersetzung in Metall und Oxyd statt; daher muß man einen großen Theil der Quecksilberlösung unzersetzt lassen. — Um die Menge des zuzufügenden Ammoniaks nicht zu überschreiten, untersucht man entweder, ob eine decantirte oder abfiltrirte Probe mit frischem Ammoniak noch einen schwarzen Niederschlag gibt, oder man bestimmt im Voraus die Menge des Ammoniaks im Verhältniß zum angewandten salpeters. Oxydul, wie dieses Pagenstecher, Pleischl u. A. empfehlen.

Einzelne Vorschriften s., außer in den Pharmakopöen, bei Bucholz (*Berl. Jahrb.* 1806, 207), Beissenhirtz u. Brandes (*Br. Arch.* 1, 2, 294), Pagenstecher (*Repert.* 15, 252), Stein u. Buchner (*Repert.* 16, 406), Monheim (*Repert.* 34, 391), Stoltze (*Berl. Jahrb.* 25, 1, 49), Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. Wiss.* 3, 318), C. G. Mitscherlich (*Pogg.* 9, 399), Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 309) u. Andern. — Das Verfahren von Duflos hat das Eigenthümliche, daß 1 Th. mit Ammoniakgas gesättigter höchst rectificirter Weingeist, mit 12 Th. Weingeist gemischt, zur Fällung dient, und daß man zu dieser Flüssigkeit die Quecksilberlösung unter Umrühren so lange zusetzt, bis das Gemisch Lackmus schwach röthet. So erhält man ein schwärzeres Präparat, denn das sich bildende salpeters. Ammoniak übt nach Duflos in seiner weingeistigen Lösung nicht die zersetzende Wirkung auf das gefällte Oxydul in Metall und Oxyd

aus, wie in seiner wässrigen Lösung. Bei längerem Zusammenstehen färbt sich aber der Niederschlag auch mit der weingeistigen Flüssigkeit heller grau. GMELIN.

In feuchtem Zustande schwarz oder grauschwarz, in trocknem schwarzgrau. — Läßt in reinem Zustande beim Drücken keine Quecksilberkügelchen austreten. Amalgamirt Goldblech. LEFORT. — Hält nach MITSCHERLICH 88,95 Proc. Hg^2O, 2,46 NH^3, 7,32 N^2O^5 (Rechn. für $2NH^3,3Hg^2O,N^2O^5,H^2O$ = 88,63, 2,42, 7,67); nach DUFLOS 88,8 bis 89,5 Proc. Hg^2O. — Theilt man die zur Neutralisation der Quecksilberlösung nöthige Menge Ammoniak in 4 Theile, und filtrirt nach jedesmaligem Zufügen eines Viertels, so erhält man folgende 4 Niederschläge: Der erste ist schwarz und hält bei 38° getrocknet 82,3 Quecksilber, ist also $2NH^3,2Hg^2O,N^2O^5$ (Rechn. 82,13); der zweite ist schwarz und hält 84,5 Quecksilber; der dritte dunkelgrau und hält 86,7 Quecksilber; der vierte ist heller grau und hält 89 Proc. Quecksilber. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 257). — Nach SOUBEIRAN ist Hahnemann's Quecksilber ein veränderliches Gemisch von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul und seinem *Protonitrate ammoniaco-mercuriel* (III, 848). Es hält an Quecksilber nach 8-maligem Auswaschen bei 0° 83,42, nach 16-maligem 89,47, nach 8-maligem bei 25° 84,94, nach 16-maligem 91,11 Proc. LEFORT (*J. Pharm. Juillet* 1845, 5). — Der bei sehr großer Verdünnung zuerst entstehende Niederschlag ist $Hg^2(NH^2)^2,Hg^2.O^2.(NO^2)^2$ und wird durch verdünnte Chlorkaliumlösung in KANE's Quecksilberchlorüramidul (III, 833) verwandelt. AL. LÖSCH (*Russ. Pharm. Zeitschr.* 1,381 u. 405; *J. B.* 1863, 280).

Hahnemann's Quecksilber zersetzt sich im Lichte allmählich in Metall und basisch-salpeters. Quecksilberoxyd. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen im Glasrohr, ohne einen Rückstand zu lassen und ohne ein anderes Sublimat als Quecksilber zu geben. DUFLOS. Es giebt dabei ein pomeranzengelbes Sublimat von basisch-salpeters. Quecksilberoxyd. BUCHNER. Es entwickelt mit Kalilauge etwas Ammoniak, tritt an Barytwasser nur einen Theil, an wässriges Schwefelbarium alle Salpetersäure ab, unter Entwicklung sämmtlichen Ammoniaks. C. G. MITSCHERLICH. Es entwickelt mit Vitriolöl salpetrige Dämpfe. SOUBEIRAN. — Es löst sich in kochender Salzsäure völlig zu Quecksilberchlorid und Salmiak. C. G. MITSCHERLICH. Kalte verdünnte Salzsäure verwandelt das Präparat in Kalomel und zieht das selten fehlende Quecksilberoxyd aus, welches sich als basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak [Salz FFF, c?] bei der Bereitung oder beim Aufbewahren beigemengt hatte. Bisweilen bildet kalte Salzsäure eine verpuffende Verbindung. C. G. MITSCHERLICH. — Kalte verdünnte Salpetersäure zieht das Quecksilberoxydul, BUCHOLZ, das basisch-salpeters. Quecksilberoxydul, SOUBEIRAN [oder das reine Hahnemann'sche Quecksilber] aus, und läßt ein schwieriger lösliches weißes Salz [beigemengtes basisch-salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches SOUBEIRAN für basisch-salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak erklärt]. Kochende Essigsäure löst Alles, bis auf einige Quecksilberkügelchen. BUCHHOLZ. — Mit wässrigem Ammoniak zerfällt Hahnemann's Quecksilber in Quecksilber und sich lösendes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak (Salz FFF, e?) C. G. MITSCHERLICH. — Eben so verhält es sich gegen schwefels., salzs. oder salpeters. Ammoniak, besonders in der Wärme. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 62).

Der *Mercurius cinereus* BLACKII s. *Edinburgensium*, durch Fällung der salpeters. Quecksilberoxydullösung mit kohlens. Ammoniak erhalten, ist, wenn man mit gleicher Vorsicht verfährt, wie bei Hahnemann's Quecksilber, mit diesem fast identisch, entwickelt aber mit Säuren etwas Kohlensäure; bei unvorsichtiger Fällung ist er blaßgrau, wohl ein Gemenge von Hahnemann's Quecksilber mit Quecksilber und salpeters. Quecksilberoxydammoniak [Salz FFF, c ?].

EEE. *Salpetersaures Ammonium-Quecksilberoxydul.* — Durch Abdampfen eines Gemisches von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Ammoniumoxyd erhält man säulenförmige Krystalle. PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 188). Rhombisch, Combinationen von ∞P, $\infty \bar{P}\infty$; oben beendet durch P. — $\infty P : \infty P = 110°36'$; $\infty P : P = 122°40'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 109, 377). Die Auflösung der Krystalle in Wasser giebt sowohl mit Ammoniak, als mit kohlens. Kali einen grauen Niederschlag, wohl ein Gemenge von Quecksilber und von basisch-salpeters. Quecksilberoxydammoniak (FFF, c), durch Zersetzung von Quecksilberoxydul bei der Fällung entstanden. PA-

GENSTECHER. — Wahrscheinlich dasselbe Salz erhielt BUCHNER (*Repert.* 27, 41) bei der Bereitung von Hahnemann's Quecksilber, als er die Flüssigkeit nach dem Zusatz von wenig Ammoniak über Nacht stehen ließ, in kleinen durchscheinenden bläulichgrauen metallglänzenden schief rhombischen Säulen von weißem Pulver. Sie lösen sich in Salpetersäure, nicht in Wasser, entwickeln mit Vitriolöl Salpetersäure und schwärzen sich mit Kali, ohne dabei Ammoniak auszugeben. Daher nahm sie BUCHNER irrthümlich für basisch-salpeters. Quecksilberoxydul.

			RAMMELSBERG (Mittel).
Hg^2O	416	44,54	45,34
$2 (NH^4)^2O$	104	11,14	11,12
$3 N^2O^5$	324	34,69	34,54
$5 H^2O$	90	9,63	
$4NH^4.O.NO^2,Hg^2.O^2.(NO^2)^2,5H^2O$	934	100,00	

FFF. *Salpetersaure Oxymercuriammoniumsalze und -Doppelsalze.* — a. $NH^2(Hg.O.Hg.O.Hg).O.NO^2$? — Wird bisweilen als gelbweißer Niederschlag erhalten, beim Versetzen des conc. salpeters. Quecksilberoxyds mit sehr überschüssigem Ammoniak. Häufig erhält man statt dessen das Salz b oder c. Hält 84 bis 85 Proc. Quecksilber (Rechn. 84,51) neben neutralem salpeters. Ammoniak. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 242.) — Hierher gehört wohl eines der 3 von PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 1) untersuchten Salze: Man übersättigt salpeters. Quecksilberoxyd (oder auch Quecksilberoxydul) stark mit Ammoniak und läßt das Filtrat verdunsten, wobei das Salz niederfällt. Hellgelb, wird im Sonnenlichte allmählich braun. Liefert, unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine neutrale Lösung von salpeters. Ammoniak, welches 6,08 Proc. beträgt, und 96,5 Proc. Schwefelquecksilber (= 83,18 Metall). Färbt sich beim Erhitzen in der Retorte gelber, entwickelt salpetrige Dämpfe nebst etwas Wasser, giebt ein gelbrothes Sublimat und läßt ein rothes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen verschwindet und ein pomeranzengelbes Sublimat ohne alles metallische Quecksilber liefert. Löst sich in kalter Salzsäure, durch Ammoniak unverändert fällbar. Löst sich in Ammoniak, bei dessen Verdunsten es krystallisirt. Wird durch Vitriolöl und warmes wässriges Kali, welches es gelber färbt, nicht zersetzt. PAGENSTECHER.

b. $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2$. — 1. Man versetzt verdünntes salpeters. Quecksilberoxyd mit einem kleinen Ueberschuß von Ammoniak. SOUBEIRAN. Man muß heiß fällen, oder nach der Fällung in der Kälte das Gemisch erhitzen; auch kann man das Salz c mit Wasser auskochen. KANE. — Weißes körniges Pulver. Wird beim Erhitzen gelb, giebt Stickgas, Ammoniak, dann salpetrige Dämpfe, zuletzt Sauerstoff und Quecksilber. Wird selbst durch kochendes Kali nicht zersetzt und entwickelt damit kein Ammoniak. Schwefelwasserstoff erzeugt Schwefelquecksilber und eine neutrale Lösung des salpeters. Ammoniaks. SOUBEIRAN. KANE. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure salpetrige Dämpfe. Löst sich in kalter Salzsäure, durch Wasser als körniges Pulver fällbar; löst sich sehr wenig und ohne Zersetzung in Salpetersäure und Schwefelsäure; löst sich in Ammoniak, durch Wasser theilweise fällbar. SOUBEIRAN.

			KANE.	SOUBEIRAN.
2 Hg	400	80,97	81,26	79,8
NH^2ONO^3	94	19,03		
$NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2$	494	100,00		

c. $NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,NH^2Hg.O.NO^2$. — Man fällt verdünnte, möglichst wenig saure salpeters. Quecksilberoxydlösung durch verdünntes, nicht überschüssiges Ammoniak. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man 3-basisch-salpeters. Quecksilberoxyd einen Augenblick mit der Lösung des salpeters. Ammoniaks kocht, welche hierbei sauer wird. $3HgO,N^2O^5 + 2NH^4.O.NO^2 = NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2$,

$NH^2Hg.O.NO^2 + 2H.O.NO^2 + H^2O$. — Weißer, zarter Niederschlag. — Verhält sich beim Erhitzen und gegen Kali wie b. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser, welches etwas salpeters. Ammoniak entzieht, in Salz b, und wird dabei körnig und minder rein weiß. KANE. Löst sich leicht in wässrigem salpeters. Ammoniak, welches freies Ammoniak hält. C. G. MITSCHERLICH.

	Bei 100°.		KANE.	C. G. MITSCHERLICH.	PAGENSTECHER.
3 Hg	600	77,72	76,41	75,47	74,12
2 NH^2	32	4,15	3,78	4,40	
2 O	32	4,15		6,05	5,92
N^2O^5	108	13,98	12,66	14,33	$NH^4.O.NO^2$ 17,40
$NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,NH^2Hg.O.NO^2$	772	100,00		100,25	

CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 32, 374; *J. B.* 1861, 314) nimmt noch ein At. Wasser an, was in der That mit den vorhandenen Analysen besser stimmt (Rechn. 75,95 Hg, 4,3 NH^3, 6,08 O, 13,67 N^2O^5).

d. $2(NHg[Hg.O.Hg.O.Hg].O.NO^2),Hg.O^2.(NO^2)^2$? — Man zerreibt frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit ziemlich conc. wässrigem salpeters. Ammoniumoxyd längere Zeit bis zur weißlichen Färbung und erhitzt dann zum Kochen, wo sich viel Ammoniak entwickelt, filtrirt schnell, wiederholt die Arbeit mit dem getrockneten Pulver und wäscht mit siedendem Wasser vollständig aus. $9HgO + 4NH^4.O.NO^2 = 2(NHg[Hg.O.Hg.O.Hg].O.NO^2),Hg.O^2.(NO^2)^2 + 2NH^3 + 5H^2O$. Die ammoniakalische Lösung hält eine erhebliche Menge Quecksilber. — Nach dem Trocknen rein weißes, etwas rauhes, erdiges Pulver. Wird beim Erhitzen gelb und zersetzt sich dann plötzlich mit schwachem Zischen, unter Freiwerden von rothen Dämpfen und Sublimation eines rothgelben Körpers, der sich bei weiterem Erhitzen unter Quecksilberabscheidung zersetzt. Wasserbildung ist dabei kaum bemerkbar. — Kochende Kalilauge färbt erst bei anhaltendem Kochen die Verbindung gelblich und entwickelt etwas Ammoniak. Auch Barytwasser wirkt langsam; bei anhaltendem Kochen mit Barythydrat und wenig Wasser wird allmählich aller Stickstoff (außer dem der Salpetersäure?) als Ammoniak entwickelt, unter Abscheidung von dichtem rostfarbenem barythaltigem Quecksilberoxyd. — Völlig unlöslich in Salpetersäure, löst sich allmählich in heißem conc. salpeters. Ammoniumoxyd. Salzsäure verwandelt in einem voluminösen weißen Körper und löst beim Erwärmen vollständig. HIRZEL.

			HIRZEL.
9 Hg	1800	84,11	84,03
6 O	96	4,48	
2 N	28	1,31	1,84
2 N^2O^5	216	10,10	10,21
$2(NHg[Hg.O.Hg.O.Hg].O.NO^2),Hg.O^2.(NO^2)^2$	2140	100,00	

e. $2NH^3,2HgO,N^2O^5$ — Das Salz FFF, c, in wässrigem salpetersaurem Ammoniak gelöst, liefert beim Abdampfen gelbliche Krystalle. Auch J. C. FR. MEYER erhielt durch Uebersättigen des salpeters. Quecksilberoxyds mit ätzendem oder kohlens. Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags und Verdunsten der Flüssigkeit sternförmig vereinigte Krystalle. — Sie werden leicht durch Schwefelwasserstoffalkalien und durch Salzsäure, nicht durch andere Säuren zersetzt. Salpetersäure löst sehr wenig, Schwefelsäure, Ammoniak und

Kali sind ohne Wirkung; Barytwasser zersetzt das Salz nur sehr schwierig und unvollständig. C. G. MITSCHERLICH.

Hierher gehört vielleicht auch PAGENSTECHER's Salz, welches aus einem Gemisch von salpeters. Quecksilberoxydlösung und salpeters. Ammoniak nach einigen Stunden niederfällt, und welches auch bei gelinder Digestion von Quecksilberoxyd mit conc. salpeters. Ammoniak entsteht. Vgl. FFF, d (III, 847). — Es ist weiß, bräunt sich nicht im Lichte, giebt bei der Destillation mehr Wasser, als FFF, c, entwickelt jedoch mit Kali Ammoniak und mit Vitriolöl saure Dämpfe. PAGENSTECHER. — Salpeters. Quecksilberoxyd giebt mit salpeters. Ammoniak einen weißen Niederschlag; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten 6-seitige Säulen, mit Pyramiden beendigt. FOURCROY (*Ann. Chim.* 14, 37).

			C. G. MITSCHERLICH.	PAGENSTECHER.
2 HgO	432	75,26	75,22	73,50
2 NH^3	34	5,92	5,80	
N^2O^5	108	18.82	18,12	23,75
$N^2H^6(Hg.O.Hg).O^2.(NO^2)^2$	574	100,00	99,14	

GGG. *Salpetersaures Oxydimercuriammoniumoxyd mit salpetersaurem Ammoniumoxyd.* — Die heiß filtrirte Lösung des Salzes FFF, c in kochendem conc. salpeters. Ammoniumoxyd giebt beim Erkalten glänzende Nadeln, welche nach einiger Zeit undurchsichtig und matt werden. Wasser entzieht dem Salze salpeters. Ammoniumoxyd und läßt Salz FFF, c. — Man erhält dasselbe Salz durch Kochen von Quecksilberoxyd mit salpeters. Ammoniumoxyd. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 242). Vgl. FFF, d.

			KANE.
2 Hg	400	59,52	58,79
2 O	32	4,76	
3 NH^3	51	7,59	7,65
3 $H.O.NO^2$	189	28,13	28,81
$NH^2(Hg.O.Hg).O.NO^2,2NH^4.O.NO^2,H^2O$	672	100,00	

Quecksilberoxyd (auch Quecksilberoxydul, dieses unter Abscheidung von Metall) löst sich in sehr überschüssigem salpeters. Ammoniumoxyd zu einer nicht durch Ammoniak fällbaren Flüssigkeit. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 70).

Das von SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 12, 465, 509 u. 561; *N. Tr.* 14, 1, 197. — *Ann. Chim. Phys.* 36, 220) beschriebene *Protonitrate ammoniaco-mercuriel* war, wie GMELIN (Handb. 4. Aufl. III, 555 f.) näher auseinandersetzt, wahrscheinlich ein Gemenge von FFF, b und Quecksilber.

HHH. *Quecksilberchlorid mit salpetersaurem Ammoniumoxyd?* — Wässrige conc. Salpetersäure wirkt in der Kälte kaum auf weißen unschmelzbaren Präcipitat, beim Erwärmen tritt vollständige Lösung ein, aus welcher beim Abdampfen weiße, silberglänzende Blätter anschießen. — Die Mutterlauge liefert bei weiterem Abdampfen kleine schiefe, metallglänzende Prismen, wenig Quecksilberchlorid und viel salpeters. Ammoniumoxyd haltend. — Wasser löst die Krystalle nicht, wird aber in Berührung mit ihnen milchig. Kalilauge entwickelt beim Kochen nur wenig Ammoniak. Aether zieht viel Quecksilberchlorid aus. KOSMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 240).

			KOSMANN.
2 Hg	400	64,31	64,10
4 Cl	142	22,83	22,33
$NH^4.O.NO^2$	80	12,86	
$NH^4.O.NO^2,2HgCl^2$	622	100,00	

Quecksilber und Kalium.

A. Kalium-Amalgam. — Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung. H. Davy. — Sie vereinigen sich ruhig ohne Lichtentwicklung. H. Rose. — Bei der Elektrolyse von conc. Kalilauge, die mit festem Kalihydrat versetzt ist und sich über Quecksilber befindet, nimmt das Quecksilber Kalium auf. Berzelius. — Das aus 1 Th. Kalium mit 30 Th. Quecksilber erhaltene Amalgam ist nach dem Abkühlen ziemlich hart und spröde; auch mit 70 Th. Quecksilber bildet 1 Th. Kalium ein in der Kälte festes, mit mehr als 70 ein flüssiges Amalgam. H. Davy. Bei 70 bis 96 Th. Quecksilber ist es fest und krystallisch, bei 140 Th. ist es flüssig. Gay-Lussac u. Thenard. Bei 100 Th. Quecksilber ist es ganz fest; bei 140 Quecksilber ist es sehr hart, bei 180 Quecksilber bröcklig, zum Th. krystallisirt; bei 200 Quecksilber ist es dickflüssig. Böttger (*J. pr. Chem.* 1, 303). Das Amalgam krystallisirt in Würfeln. Berzelius u. Pontin. Das feste Amalgam schmilzt bei geringem Erwärmen. — Es verliert sein Quecksilber schon unter der Glühhitze. H. Davy. An der Luft zersetzt es sich. In Wasser zerfällt es unter langsamer Wasserstoffentwicklung in Quecksilber und wässriges Kali, ähnlich in wässrigen Säuren. Mit feuchten Ammoniaksalzen zersetzt es sich in Kalisalz und in Ammoniumamalgam. Es amalgamirt sich leicht mit Eisen und Platin. H. Davy.

a. $Hg^{24}K^2$. — 1. Durch Zusammenschmelzen bei sorgfältigem Luftabschluß. Crookewitt (*Specimen chem. de conjunctionibus chem. metallorum*, Amsterdam 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 393). — 2. Natriumamalgam, 3 Proc. Natrium haltend, erzeugt in wässrigem kohlens. Kali oder Kalihydrat (nicht in essigs. Kali oder Chlorkalium) nach mehrtägigem Stehen Krystalle von a. Bei zu langem Stehen unter der Flüssigkeit verschwinden sie wieder. Kraut u. Popp (*Ann. Pharm.* 159, 188). — Nach (1) schön weiß, perlglänzend, grobkörnig krystallisch, Crookewitt; nach (2) harte glänzende Würfel (vgl. oben) mit Rhombendodekaëder- und einzelnen Oktaëderflächen, welche bis 5 mm Seitenlänge erreichen können. Sie lassen sich, vom Quecksilber durch Pressen getrennt, in verschlossenen Gefäßen aufbewahren. An der Luft zerfließen sie langsam. Kraut u. Popp.

					Kraut u. Popp.			
			Crookewitt (1).	a.	b.	c.	d.	e.
24 Hg	4800	98,4		98,04	98,24	98,25	98,42	98,37
2 K	78	1,6	1,50 bis 1,54	0,93	1,39	1,47	1,31	1,56
$Hg^{24}K^2$	4878	100,0	Na	0,64	0,13	0,08	0,12	0,04
				99,61	99,76	99,80	99,85	99,97

a war aus 200 g Natriumamalgam und 500 cbcm warmer 5-proc. Lösung von kohlens. Kali dargestellt. Dauer der Einwirkung 24 Stunden. b. 200 g Natriumamalgam, 500 cbcm 10-proc. kohlens. Kali, 48 Stunden. c. 250 g Natriumamalgam, 500 cbcm 10-proc. kohlens. Kali, 10 Tage. d. 200 g Natriumamalgam, 500 cbcm 10-proc. Kalilauge, 48 Stunden. e. Zufällig erhalten aus einer Lösung von Harzsäure in Kalilauge nach wochenlangem Stehen. Sämmtliche Proben geben nach Abzug des Natriums als $Hg^{12}Na^2$ (III, 857) einen Kaliumgehalt von 1,40 bis 1,59 Proc. Kraut u. Popp.

b. $Hg^{20}K^2$. — Durch Zusammenschmelzen. Crookewitt.

B. *Quecksilberoxyd-Kali.* — $K^2O, 2HgO$. — Kleine Mengen von Quecksilberoxyd lösen sich sehr leicht in schmelzendem Kalihydrat ohne Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Erhitzt man das Kalihydrat in einer Silberschale und setzt vor dem völligen Schmelzen weit weniger Quecksilberoxyd hinzu, als sich lösen kann, so beginnt die Auflösung bei 400^0 und ist vollständig, wenn alles Kalihydrat geschmolzen ist. Man läßt

jetzt sogleich, doch sehr langsam erkalten und erhält eine braunviolette Masse, die nach dem Auswaschen sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von amorphem Quecksilberoxyd und einem Haufwerk von vollkommen durchsichtigen, fahlen, rhombischen Oktaëdern zeigt. Ziemlich rein erhält man die letzteren, wenn man zur Zeit nur kleine Mengen in Arbeit nimmt, dabei zu starkes Erhitzen vermeidet und sehr langsam abkühlt. — Spec. Gew. des Quecksilberoxydkalis 10,31. — Beim Erhitzen auf Silber- oder Platinblech entweicht alles Quecksilberoxyd, das Kali bleibt geschmolzen zurück. — Auswaschen mit Wasser zersetzt allmählich; absoluter Weingeist zersetzt weniger. — Die Verbindung ist wasserfrei und hält 81,4 bis 81,9 Proc. Quecksilberoxyd (Rechn. für $K^2O,2HgO$ = 82,1). — Wird die geschmolzene Masse, in welcher dieses Quecksilberoxydkali enthalten ist, auch nur einige Minuten im Schmelzen erhalten, so tritt fast vollständige Zersetzung ein. Die erkaltete Masse giebt dann beim Waschen mit Wasser ein grünes Pulver, welches wasserfrei und amorph ist und immer, selbst nach langem Auswaschen 2 bis 5 Proc. Kali hält. — Tropft man die geschmolzene Masse in Wasser, so fällt ein ebenfalls kalihaltiges gelbes Pulver vom Ansehen des Quecksilberoxyds nieder. St. Meunier (*Compt. rend.* 60, 557, 1232; *J. B.* 1865, 163, 278).

Das Quecksilberoxyd löst sich ein wenig in wässrigem kohlens. Kali. Berzelius. Wittstein (*Repert.* 81, 156).

C. *Kaliumquecksilbersulfid.* — a. $K^2S,2HgS$. — Die Verbindung b, mehrere Jahre in einem verschlossenen Gefäße unter Kalilösung aufbewahrt, verwandelt sich zuweilen in hellolivengrüne, lebhaft perlglänzende Krystallblättchen. Unter dem Mikroskop gewöhnlich 6-seitige Tafeln, jedoch allem Anschein nach rhombisch. — Das Salz schmilzt, in der Röhre erhitzt, vorübergehend zu einer schmutzig braunen Masse. In stärkerer Hitze sublimirt etwas Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber; der Rückstand, anscheinend aus Mehrfach-Schwefelkalium bestehend, wird beim Erkalten gelbbraun. — Wasser zersetzt in sich lösendes Schwefelkalium und in Schwefelquecksilber von der Gestalt und dem Glanz der Krystalle. Salzsäure oder Salpetersäure zersetzen unter Abscheidung von Schwefelquecksilber unter Schwefelwasserstoffentwicklung, Ammoniak und Kalilauge scheiden erst in der Hitze Schwefelquecksilber aus. Chlorgas zerlegt leicht und vollständig in Chlorschwefel, Chlorkalium und Quecksilberchlorid. Chlorwasser scheidet den Schwefel größtentheils als solchen aus und oxydirt einen kleinen Theil desselben zu Schwefelsäure. R. Schneider (*Pogg.* 127, 488; *J. B.* 1866, 260).

			Schneider.
2 K	78	13,59	13,07
2 Hg	400	69,69	70,80
3 S	96	16,72	16,30
$K^2S,2HgS$	574	100,00	100,17

b. $K^2S,HgS,5H^2O$. — 1. Bereitet man Zinnober auf nassem Wege nach Kirchhoff (Exstinguiren von 100 Th. Quecksilber mit 23 Schwefelblumen unter Befeuchten mit Kalilauge, Erwärmen unter Reiben mit 53 Th. Kalihydrat und 53 Wasser bis zur rothen Färbung unter Ersatz des verdampfenden Wassers), so hält die vom Zinnober getrennte Flüssigkeit wegen des großen Ueberschusses von Kali viel Quecksilber gelöst und liefert, in einer Retorte abgedampft, beim Erkalten zuerst Krystalle von unterschwefligs. Kali. Bei weiterer Concentration gesteht sie zu einer aus sehr feinen, seidenglänzenden weißen Nadeln

bestehenden Gallerte, die zwischen Papier zu pressen ist. BRUNNER (*Pogg.* 15, 596). — 2. Fällt man Quecksilberchlorid durch überschüssiges Schwefelammonium, so löst sich der Niederschlag auf Zusatz von Kalilauge. Die farblose Flüssigkeit entwickelt beim Eindampfen zuerst reichlich Ammoniak, liefert dann Krystalle von Chlorkalium, zuletzt bei weiterem Eindampfen das Doppelsalz in der von BRUNNER angegebenen Form, durch Umkrystallisiren aus Kalilösung und Pressen zu reinigen. R. WEBER (*Pogg.* 97, 76; *J. B.* 1856, 406). — 3. Ausgewaschenes gefälltes Schwefelquecksilber, mit wässrigem Kali übergossen, löst sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff anfangs, wird aber durch weiteres Einleiten wieder vollständig gefällt, WEBER, indem das Schwefelquecksilber nur im Schwefelkalium, nicht im Schwefelwasserstoffkalium löslich ist. BARFOED. Nach WEBER ist außer Einfach-Schwefelkalium noch Gegenwart von freiem Alkali nöthig und zwar in dem Grade, daß das Salz bei Entziehung des letzteren durch langes Pressen schwarzes Schwefelquecksilber abscheidet. Die Lösung wird bis zur Krystallisation verdampft. WEBER. — 4. Man erhitzt 1 At. Schwefelquecksilber mit 1 At. Schwefel und überschüssigem Kalihydrat zum Schmelzen, zieht mit Wasser aus und dampft ein. WEBER. — Färbt sich an der Luft (durch Wasseraufnahme, WEBER) bald grau, dann schwarz, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgeruch, dem ein fremder Geruch beigemengt ist. BRUNNER. Aeußerst zerfließlich. WEBER (WEBER's Salz hielt ziemlich viel Kalihydrat beigemengt). — Trocken in der Röhre erhitzt, giebt es zuerst viel Wasser aus, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit und setzt im kälteren Theil des Rohrs Quecksilberkugeln, aber keinen Zinnober ab. WEBER. — Wasser zersetzt unter Abscheidung von schwarzem (mit Quecksilber gemengtem) Schwefelquecksilber, welches erst bei weiterem Verdünnen sich vollständig absetzt. Starke Salmiaklösung scheidet sogleich alles Schwefelquecksilber ab. Das Filtrat hält Schwefelkalium und unterschwefligs. Kali. BRUNNER. Die mit wenig Wasser verdünnte Lösung in wässrigem Kali scheidet mit mehr Wasser, mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, oder bei Zusatz von Schwefel und gelindem Erwärmen, schwarzes Schwefelquecksilber ab; neutrale Alkalisalze wirken nur durch Verdünnen der kalischen Lösung zersetzend, wässriger Borax, halbgesättigt-kohlens. Alkalien, sowie $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron scheiden dagegen sogleich Schwefelquecksilber aus. R. WEBER.

			BRUNNER.
2 K	78	18,06	18,26
S	32	7,40	7,08
Hg	200	46,30	54,28
S	32	7,40	
5 H^2O	90	20,84	
$K^2S,HgS,5H^2O$	432	100,00	

WEBER fand in der aus Kalilösung umkrystallisirten Verbindung 24,18 Proc. K^2S, 46,28 HgS, 7,53 K^2O; in der nach (2) dargestellten, nicht umkrystallisirten 38,14 Proc. HgS, 15,64 K^2S, 17,07 K^2O, 3,13 KCl, 2,23 NH^4Cl, was nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile (des Kalis als Hydrat) sehr nahe mit obiger Zusammensetzung stimmt.

D. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — Man schüttelt die Auflösung von 5 Th. unterschwefligs. Kali in 24 kochendem Wasser mit 2 feingepulvertem Quecksilberoxyd unter öfterem Erwärmen, bis sich fast alles Oxyd gelöst hat, und filtrirt heiß. KIRCHHOFF. Die Lösung erfolgt unter

Wärmeentwicklung; bei Anwendung von Oxydul bleibt Metall ungelöst. Kochen ist zu vermeiden, weil sich hierbei schwarzes Schwefelquecksilber abscheidet. RAMMELSBERG. Beim Erkalten schießen feine weiße Säulen an, die man von der Kali haltenden Mutterlauge trennt, mit kaltem Wasser wäscht und aus heißem Wasser krystallisiren läßt. KIRCHHOFF. Rhombische Tafeln von rechteckigem Umriß durch Vorherrschen von ∞P$\bar{\infty}$; die Ränder sind zugeschärft durch ∞P und P$\bar{\infty}$. HERSCHEL. Röthet Curcuma nicht und verwittert nicht an der Luft, schmeckt bitter, hinterher metallisch. Wird beim Trocknen etwas grau. KIRCHHOFF. Das Salz schwärzt sich im Lichte. RAMMELSBERG. — Es giebt bei der Destillation für sich schweflige Säure, Schwefel, Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber und läßt [44 Proc. KIRCHHOFF (Rechn. 46, 13)] schwefels. Kali. RAMMELSBERG. Mit Wasser liefert es ein Destillat, welches schweflige Säure enthält, während 46 Proc. Zinnober bleiben, nebst etwas überschüssigem Schwefel und schwefels. Kali. KIRCHHOFF. Seine wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen Zinnober. RAMMELSBERG. — Schwefel-, Salz-, Salpetersäure machen die Lösung erst nach 5 Minuten durch Abscheidung von Schwefel milchig und fällen unter Entwicklung schwefliger Säure Zinnober; schweflige Säure, Essigsäure, Kali und Natron wirken nicht ein; Baryt- und Kalkwasser geben erst nach einiger Zeit einen graugelben Niederschlag, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt; salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen schwarzgrauen Niederschlag; Wismuth, Blei, Eisen und Kupfer zersetzen das Salz. KIRCHHOFF. — Bleisalze geben einen weißen, Silbersalze einen erst gelben, dann braunen Niederschlag, welcher Quecksilber hält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 315). Keine Fällung bewirken die Salze von Baryt, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd und Eisenoxydul. — Das Salz löst sich in 10 Th. Wasser von 15°, in ½ kochendem; Weingeist fällt es aus der wässrigen Lösung. KIRCHHOFF (*Scher. Ann.* 2, 30).

			RAMMELSBERG. (Mittel).	KIRCHHOFF.
5 K^2O	470	24,92	24,75	23,81
3 HgO	648	34,36	33,18	42,83
8 S^2O^2	768	40,72	41,27	
$5K^2.O^2.S^2O,3Hg.O^2.S^2O$	1886	100,00	99,20	

E. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — 1. Scheidet sich reichlich aus den mit einander gemischten gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und von schwefligs. Kali. — 2. Quecksilberoxyd löst sich in schwefligs. Kali, indem die Hälfte des Kalis frei wird. — 3. Quecksilberchlorür wird durch schwefligs. Kali augenblicklich zersetzt unter Abscheidung von Quecksilber, Bildung von Chlorkalium und von diesem Doppelsalze. Die schweflige Säure wirkt hierbei nicht reducirend, denn die Flüssigkeit hält keine Schwefelsäure. — 4. Quecksilberjodid löst sich reichlich in schwefligs. Kali, unter Bildung von Jodkalium und E. — Kleine weiße, zu Rosetten vereinigte Nadeln, welche beim Erhitzen alles Wasser abgeben und beim Glühen 38,5 Proc. schwefels. Kali (Rechn. 38,16) mit einer Spur Quecksilber lassen. — Wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung reagirt neutral. Sie scheidet beim Kochen unter plötzlicher Entwicklung von schwefliger Säure schwefels. Quecksilberoxydul ab, welches dann bald reducirt wird. $2(K^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO) + H^2O =$

$Hg^2.O^2.SO^2 + K^2.O^2.SO + 2KH.O^2.SO = 2Hg + 2K^2.O^2.SO^2 + 2SO^2 + H^2O$. Bei Gegenwart von überschüssigem schwefligs. Kali verträgt die Lösung Kochen, ohne zersetzt zu werden. So auch bei Gegenwart von löslichen Chlormetallen, ohne daß sich jedoch Doppelchlorid bildet, da nach dem Abdampfen und Erkalten das schwefligs. Doppelsalz wieder krystallisirt. Quecksilberchlorid scheidet beim Kochen Kalomel ab: $K^2.O^2.SO, Hg.O^2.SO + HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + K^2.O^2.SO^2 + SO^2$. — Kalihydrat, sowie phosphors., kohlens., oxals., weins. Alkalien, Jodkalium, Ferro- oder Ferridcyankalium sind ohne fällende Wirkung, aber Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffalkalimetalle erzeugen orangegelben, bei Ueberschuß des Fällungsmittels schwarzen Niederschlag. Salzsäure entwickelt bei längerem Kochen alle schweflige Säure, ohne daß Reduction eintritt. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 90; *J. B.* 1852, 418).

			Péan de Saint-Gilles.
K^2O	94	20,62	
HgO	216	47,37	46,81
2 SO^2	128	28,07	28,97
H^2O	18	3,94	
$K^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO,H^2O$	456	100,00	

F. *Schwefels. Quecksilberoxyd-Kali.* $K^2.O^2.SO^2,3Hg.O^2.SO^2,2H^2O$. — Man löst 1 At. trocknes schwefels. Quecksilberoxyd in heißer Schwefelsäure, digerirt mit der Lösung von 1 At. schwefels. Kali bis zur vollständigen Auflösung des sich anfangs bildenden Niederschlags, versetzt mit kochendem Wasser bis zur bleibenden Trübung und läßt langsam erkalten. — Große, farblose, monoklinische Krystalle. Hirzel (*Zeitschr. Pharm.* 1850, 6 u. 17; *J. B.* 1850, 332).

G. *Kaliumquecksilberjodid.* — a. $2KJ,3HgJ^2$? — 2 At. Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, nehmen in der Siedhitze 3 At. Jodquecksilber auf; die Lösung setzt beim Erkalten wieder 1 At. ab. Bei Weingeistzusatz scheidet sich weniger Jodquecksilber ab. Boullay. — Nach Souville lösen 2 At. Jodkalium bei Siedhitze zwar mehr als 2 At. Jodquecksilber, aber auf keine Weise volle 3 Atome, die Verbindung ist daher eine Lösung von Jodquecksilber in der Lösung des Salzes b.

b. KJ,HgJ^2. — 1. Man sättigt verdünntes wässriges Jodkalium in der Hitze mit Quecksilberjodid, läßt erkalten, bis das überschüssige Jodquecksilber auskrystallisirt ist, gießt ab und erhält bei weiterem Erkalten Säulen von b. Boullay. Auch in der Kälte mit Quecksilberjodid gesättigtes wässriges Jodkalium liefert beim Verdunsten an trockner Luft oder neben Vitriolöl diese Krystalle. v. Bonsdorff. — 2. Auch kann man kochende Kalilauge mit Jodquecksilber sättigen, wobei sich Quecksilberoxyd ausscheidet; beim Erkalten schießt zuerst Jodquecksilber an, dann Salz b. $4HgJ^2 + K^2O = 2KJ,3HgJ^2 + HgO$. Auch durch Kochen von Jodquecksilber mit weingeistigem Kali oder mit kohlens. Kali und Weingeist erhält man eine Flüssigkeit, die beim Erkalten gelbe Nadeln von Salz b absetzt. Berthemot (*J. Pharm.* 14, 186). — 3. Man kocht Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit wässrigem Jodkalium. Die entstehende Lösung hält freies Kali und auf 1 At. Jodkalium nicht mehr als 1 At. Jodquecksilber; beim Oxydul scheidet sich zugleich Metall ab, welches, wenn überschüssiges Oxydul angewandt wurde, mit Quecksilberjodür gemengt ist. Berthemot. $HgO + 3KJ = KJ,HgJ^2 + K^2O$. — 4. Man dampft die Lösung des Quecksilberchlorids in wässrigem Jodkalium zum Krystallisiren ab, und zieht das Salz b durch Weingeist aus, wobei Chlorkalium zurückbleibt. v. Bonsdorff (*Pogg.* 17, 265). $HgCl^2 + 3KJ = KJ,HgJ^2 + 2KCl$. — 5. Schüttelt man eine weingeistige Lösung von 2 At. Jod in 1 At. Jodkalium mit Quecksilber, so wird

sie unter Bildung von diesem Salze entfärbt. Jeder Ueberschuß von Jod wird als Quecksilberjodür abgeschieden. S. M. JÖRGENSEN. — Lange gelbe Säulen, der Ammoniumverbindung und dem Schwefel ähnlich; nach dem Trocknen etwas grünlich. Verliert beim Erhitzen etwas Wasser, schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit und entwickelt endlich Jodquecksilber. BOULLAY. Die durch schwächeres Erhitzen erhaltene Flüssigkeit ist ölig und gelb, und gesteht beim Erkalten zu einer grüngelben Masse von strahligem Bruche; bei stärkerem Erhitzen wird sie braun und gesteht dann beim Erkalten körnig; bei noch stärkerem wird sie dunkelbraun und entwickelt Jodquecksilber. BRANDES u. BÖHM (*N. Br. Arch.* 23, 175). — Das Salz, mit Kupfer oder Eisen gemengt, läßt beim Erhitzen alles Quecksilber überdestilliren. Im Chlorgase wird es zersetzt und läßt beim Erhitzen endlich Chlorkalium. Verdünnte Säuren scheiden aus ihm alles Jodquecksilber ab. Wasser scheidet ungefähr die Hälfte ab, während sich Salz c löst. BOULLAY. Das Salz hält sich in trockner Luft, wird aber in minder trockner feucht. Läßt man eine Schicht seiner weingeistigen Lösung in einer Glasschale verdunsten, so daß auf ihr ein dünner Ueberzug des Salzes bleibt, so wird dieser bei jedesmaligem Anhauchen roth, und bei gelindem Erwärmen wieder gelb. BRANDES u. BÖHM. — Conc. Essigsäure (welche weder das Jodkalium, noch das Jodquecksilber für sich löst) löst das Salz, und Wasser fällt dann aus der Lösung Jodquecksilber. BERTHEMOT. — Das Salz löst sich ohne Zersetzung in stärkerem Weingeist und Aether. BOULLAY. BERTHEMOT. Die weingeistige Lösung läßt sich mit der ätherischen ohne Fällung mischen. Die Lösung in 70-procentigem oder noch schwächerem Weingeist setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle von Jodquecksilber ab. BRANDES u. BÖHM.

	Trocken.		BOULLAY.	Krystallisirt.			BOULLAY.
KJ	166	26,77	29,7	$2(KJ,HgJ^2)$	1240	95,83	95,5
HgJ^2	454	73,23	70,3	$3\ H^2O$	54	4,17	4,5
KJ,HgJ^2	620	100,00	100,0	$2(KJ,HgJ^2),3H^2O$	1294	100,00	100,0

c. $2KJ,HgJ^2$. — Ist in der Flüssigkeit anzunehmen, welche beim Auflösen des Salzes b in Wasser erhalten wird, sofern sich hierbei die Hälfte des Quecksilberjodids abscheidet. Diese giebt beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine gelbliche Masse, bei deren Auflösung in Wasser sich anfangs Jodkalium abscheidet, welches sich aber beim Schütteln wieder löst. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345). — Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von Salz b in wässrigem Jodkalium, da bei ihrem Abdampfen Nadeln von Salz b und Würfel von Jodkalium erhalten werden. SOUVILLE (*J. Pharm.* 26, 475). LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 330). Beim Schütteln der wässrigen Lösung von Jod in Jodkalium mit Quecksilber scheidet sich das freie Jod theilweise als Jodür aus, während das Uebrige als $2KJ,HgJ^2$ gelöst bleibt. S. M. JÖRGENSEN.

Jodkalium, in kochender salpeters. Quecksilberoxydlösung gelöst, liefert beim Erkalten platte, farblose Nadeln, welche eine Verbindung von Jodkalium mit salpeters. Quecksilberoxyd sind, leicht durch Wasser zersetzt werden und beim Erhitzen Jodquecksilber nebst den Zersetzungsproducten der Salpetersäure entwickeln. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 328).

H. *Ueberjodsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — Fügt man zu wässrigem Quecksilberchlorid allmählich eine Lösung von überjods. Kali $2K^2O,J^2O^7$, so werden ein lebhaft orangerother Niederschlag und eine saure, viel Quecksilber haltende Flüssigkeit gebildet, aus welcher beim Concentriren K^2O,J^2O^7 krystallisirt. — Der kalt gewaschene Niederschlag behält seine Farbe beim Trocknen [bei 100°?], liefert beim Erhitzen Sauerstoff, Quecksilberjodid, Quecksilber und als Rückstand 35,71 Proc. neutrales Jodkalium (Rechn. 34,40). — Löst sich in Salpetersäure beim Erwärmen, wiewohl etwas

schwer; beim Verdünnen fällt die Verbindung mit unveränderter Farbe wieder heraus. Aetzkali zersetzt die saure Lösung selbst beim Erhitzen nur unvollständig; das abgeschiedene Oxyd ist röthlich gelb und läßt beim Auflösen in verdünnten Säuren einen orangerothen Rückstand. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 526; *J. B.* 1868, 169).

			RAMMELSBERG.
10 K	390	8,08	8,40
10 Hg	2000	41,44	39,60
12 J	1524	31,58	31,57
57 O	912	18,90	
$5K^2O,10HgO,6J^2O^7$	4826	100,00	

RAMMELSBERG berechnet die ganz unwahrscheinliche Formel $K^5Hg^5J^6O^{36}$ = $5K^2O,10HgO,6J^2O^7,15O$, welche 7,7 Proc. K, 39,48 Hg, 30,09 J und 32,77 Glührückstand verlangt. S. M. J.

I. *Kaliumquecksilberbromid.* — a. $KBr,HgBr^2$. — Man sättigt eine kalte, mässig conc. Lösung von Bromkalium mit Quecksilberbromid, und läßt zum Krystallisiren verdunsten. LÖWIG. v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 339). Gelbe Oktaëder, LÖWIG; luftbeständige, plattgedrückte rhombische Säulen mit etwas schiefer Endfläche. v. BONSDORFF. LÖWIG's Salz war wasserfrei, BONSDORFF's war gewässert. — Die Krystalle schmelzen ohne Wasser zu entwickeln und lassen Quecksilberbromid sublimiren. Größere Mengen Wasser scheiden die Hälfte des Bromquecksilbers ab. LÖWIG. — In warmer conc. Lösung nehmen 2 At. Bromkalium mehr als 3 At. Bromquecksilber auf und verwandeln sich in eine steife, undurchsichtige Masse, die beim Erkälten oder Verdünnen mit Wasser das überschüssige Bromquecksilber abscheidet, so daß nur 2 At. gelöst bleiben. LÖWIG.

			BONSDORFF.
KBr	119	23,95	24,10
$HgBr^2$	360	72,43	72,42
H^2O	18	3,62	3,48
$KBr,HgBr^2,H^2O$	497	100,00	100,00

b. $2KBr,HgBr^2$? — Die wässrige Lösung von Bromkalium und Salz a zu gleichen Theilen liefert beim Verdunsten luftbeständige Säulen, wahrscheinlich von diesem Salz. v. BONSDORFF.

K. *Kaliumquecksilberchlorid.* — a. $KCl,2HgCl^2,2H^2O$. — 1. Man schüttelt die gesättigte wässrige Lösung von Chlorkalium bei 50 bis 60° mit gepulvertem Quecksilberchlorid. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden asbestähnlichen Masse. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 122). RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 33; *J. B.* 1853, 382) verdunstet ein wässriges Gemisch von 2 At. Chlorkalium und 1 Quecksilberchlorid. — 2. Kochende Salzsäure, mit Quecksilberchlorid gesättigt, liefert beim Neutralisiren mit Kali und Erkälten seidenglänzende Krystalle des Salzes a. BOULLAY. — Rhombische Säulen mit Winkeln von ungefähr 112 und 68°. Sie verlieren wie die folgenden Salze das Quecksilberchlorid nur bei anhaltendem Glühen in offenen Gefäßen vollständig. — Sie lösen sich sehr leicht in warmem Wasser; eine noch bei 18° ganz klare Lösung kann sich bei 15° reichlich mit Nadeln anfüllen; die Lösung ist beim Verdunsten sehr zum Auswittern geneigt. Weingeist löst das Salz schwierig. v. BONSDORFF.

			BONSDORFF.
KCl	74,5	11,42	11,34
2 $HgCl^2$	542	83,06	83,10
2 H^2O	36	5,52	5,56
$KCl,2HgCl^2,2H^2O$	652,5	100,00	100,00

Die Lösung des Salzes a in Wasser löst in der Siedhitze noch mehr Quecksilberchlorid, welches sich aber beim Erkalten oder bei Zusatz von nur wenig Wasser wieder in Nadeln abscheidet, worauf das Salz a anschießt. v. BONSDORFF.

b. $KCl,HgCl^2,H^2O$. — Man digerirt die kalt gesättigte Lösung von Chlorkalium mit überschüssigem Quecksilberchlorid bei 30° unter Zutröpfeln von wenig Wasser und Umrühren, filtrirt noch warm durch einen erwärmten Trichter und läßt erkalten. Zuerst setzt das Filtrat Krystalle von Salz a ab, dann hiervon abgegossen und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, Krystalle von Salz b. — Plattgedrückte, sternförmig vereinigte, 4-seitige Säulen und Nadeln, deren Endflächen einen Winkel von 92 bis 93° mit einer der Seitenflächen machen; leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich. v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 336). — Durch Auflösen der Krystalle, die aus einer Lösung des Aetzsublimats in kalter conc. Salzsäure anschießen, in Wasser, und Sättigung der Säure durch Kali erhält man dieselbe Verbindung in seidenglänzenden Nadeln. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 344).

			BONSDORFF.
KCl	74,5	20,49	20,97
$HgCl^2$	271	74,55	75,24
H^2O	18	4,96	3,79
$KCl,HgCl^2,H^2O$	363,5	100,00	100,00

c. $2KCl,HgCl^2,H^2O$. — Die Lösung von 7 Th. Chlorkalium in 21 Th. Wasser nimmt bei mässigem Erwärmen 8 Th. Quecksilberchlorid auf, setzt dann bei 15,5° wenige Nadeln ab und gesteht bei 10° fast völlig zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. J. DAVY. — 1. Die wässrige Lösung des Chlorkaliums, mit der des Quecksilberchlorids im Ueberschuß gemischt, setzt beim Zufügen von Weingeist seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. LIEBIG (*Schw.* 49, 252). — 2. Man fügt zu der wässrigen Lösung des Salzes b noch eben so viel Chlorkalium, wie sie enthält, und läßt das Gemisch an der Luft verdunsten. Zuletzt schießen Würfel von Chlorkalium an. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 123). RAMMELSBERG verdunstet das wässrige Gemisch von 4 At. Chlorkalium und 1 At. Quecksilberchlorid. — Farblose Krystalle des rhombischen Systems, von prismatischem Habitus. Es sind Combinationen von ∞P, P, 0P. Von den 8 Pyramidenflächen sind je vier in einer Zone liegende stärker entwickelt als die andern vier. P = 124°36′, 98°46′ (Polkanten), 106°16′ (Mittelkante); ∞P = *108°56′; ∞P : P = *143°8′. RAMMELSBERG (*Pogg.* 90, 33). Aeltere Bestimmungen von BONSDORFF (*Pogg.* 17, 126). — Löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. v. BONSDORFF.

	Trocken.		LIEBIG.
2 KCl	149	35,48	35,32
$HgCl^2$	271	64,52	64,68
$2KCl,HgCl^2$	420	100,00	100,00

	Krystallisirt.		BONSDORFF.
2 KCl	149	34,02	33,73
$HgCl^2$	271	61,87	61,31
H^2O	18	4,11	4,96
$2KCl,HgCl^2,H^2O$	438	100,00	100,00

L. *Salpetrigsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — Salpetersaures Quecksilberoxyd bildet mit überschüssigem salpetrigs. Kali eine hellgelbe Lösung, die beim Verdunsten schöne, strohgelbe, rhombische Tafeln oder kurze Prismen absetzt. — Leicht in Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral und läßt sich unzersetzt kochen. Unlöslich in Weingeist. Mit Ammoniak im Ueberschuß giebt die wässrige Lösung eine gelbweiße Fällung, die sich beim Waschen bis auf einen weißen Rückstand löst. Das Filtrat wird durch Ammoniak wieder gefällt. LANG (*Kgl. Sv. Vet. Akad. Handlingar* 1860).

Lufttrocken oder bei 100°.			Lang (Mittel).
HgO	216	46,75	46,57
K^2O	94	20,35	20,04
2 N^2O^3	152	32,90	32,42
$2K.O.NO,Hg.O^2.(NO)^2$	462	100,00	99,03

Quecksilber und Natrium.

A. Natrium-Amalgam. — Das Natrium vereinigt sich mit dem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Zischen und starker Feuerentwicklung. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* 1, 246). — Wirft man 1 Stück Natrium heftig auf Quecksilber, so wird es in Folge der Feuerentwicklung unter Explosion aus dem Bade geschleudert. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 40, 328). — Man reibe die Metalle in einem trocknen Mörser, der mit Deckel versehen ist, zusammen, und bringe das Gemisch nach erfolgter Feuerentwicklung unter Steinöl. Böttger. — Setzt man zu Quecksilber so viel Natrium, daß nach dem Erkalten Alles vollständig erstarrt, preßt das überschüssige Quecksilber aus, schmilzt das Amalgam und läßt langsam erkalten, so erhält man schöne, oft zolllange Prismen (vgl. unten), die in verschlossenen Gefäßen lange ohne sichtbare Oxydation aufbewahrt werden können und sich leicht pulvern lassen. Löwig (*J. pr. Chem.* 79, 441; *J. B.* 1860, 397). — Mühlhäuser (*Zeitschr. Chem.* 1864, 720; *J. B.* 1864, 280) erhitzt das Natrium unter Steinöl auf 90° und läßt dann das Quecksilber in dünnem Strahl zufließen; hierbei schwillt das Natrium auf und wird schließlich zur festen, unter Steinöl zu erkältenden Masse. — Das Amalgam hat die Farbe des Quecksilbers. — Bei 30 Th. Quecksilber auf 1 Th. Natrium ist es ziemlich hart unter der Feile, welche es als Pulver abreibt, und zeigt krystallisch blättrigen Bruch. Lampadius (*Kastn. Arch.* 16, 102). — Bei 40 Quecksilber ist es fest, H. Davy, aber weicher, als bei 30°. Lampadius. Bei 52 Quecksilber ist es nadelig krystallisch. Kraut u. Popp (s. u.). — Bei 60 Th. Quecksilber ist es bei 21° ein steifer Brei. Böttger. — Bei 64 Th. Quecksilber krystallisirt es verwirrt. Gay-Lussac u. Thénard. — Bei 80 Th. Quecksilber ist es bei 21° breiartig. Böttger. — Bei 86 Th. bildet es eine Masse, welche viele kleine körnige Krystalle hält. Gay-Lussac u. Thénard. — Bei 100 Th. ist es dickflüssig, und besteht aus einem festen und einem flüssigen Theile. Böttger. — Bei 128 Th. Quecksilber ist es flüssig. Gay-Lussac u. Thénard. — Das Natriumamalgam zeigt dieselben Zersetzungen, wie das Kaliumamalgam. Es amalgamirt ebenfalls Eisen und Platin. H. Davy. Ueber seine Verwendung zur Extraction edler Metalle und amalgamirende Eigenschaften s. Crookes (*Scientific American* 1865, 29. Juli; *J. B.* 1865, 756); H. Wurtz (*Sill. Am. J.* [2] 41, 216; *J. B.* 1866, 833); Nicklès (*J. Pharm.* [4] 4, 330; *J. B.* 1866, 834); J. B. Thomson (*Chem. News* 15, 21); E. Silliman (*Chem. News* 14, 170; *J. B.* 1866, 833); Cailletet (*Compt. rend.* 64, 857; *J. B.* 1867, 898). — Es zersetzt Baryt- und Strontiansalze und viele schwere Metallsalze bei Gegenwart von wenig Wasser und verwandelt sich damit in eine Verbindung des Quecksilbers mit dem schweren Metall. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 283). Quecksilberchlorid, Goldchlorid und die Haloidverbindungen des Silbers lassen sich so leicht reduciren; unter Steinöl wird Chlorsilber nicht reducirt; Eisenchlorid wird in salzsaurer Lösung theils zu Chlorür, theils zu Metall, bei genügendem Amalgam vollständig zu Eisenamalgam; auf eine ätherische Eisenchloridlösung wirkt es nur langsam. In sehr verdünnter Salzsäure vertheiltes Chromchlorid giebt, nach vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit, leicht zersetzbares flüssiges Chromamalgam. Bunge (*Chem. Centr.* 1865, 257; *J. B.* 1865, 165). Das 3 Proc. Natrium haltende Amalgam zersetzt wässriges oder kohlens. Kali unter Bildung von $Hg^{24}K^2$ (III, 849).

$Hg^{12}Na^2$. — Man verfährt wie bei Darstellung von Kaliumamalgam a (2), wendet aber wässriges Natron oder kohlens. Natron an, oder man läßt das durch Zusammenreiben erhaltene, 3 Proc. Natrium haltende Amalgam, mit nicht zu viel Wasser übergossen, einige Tage stehen. — Lange Nadeln, durch Abpressen vom Quecksilber zu trennen. Kraut u. Popp.

			Kraut u. Popp.				
			a.	b.	c.	d.	e.
12 Hg	2400	98,12	98,00	98,03	97,80	98,00	97,96
2 Na	46	1,88	1,87	1,86	1,86	1,81	1,81
$Hg^{12}Na^2$	2446	100,00	99,87	99,89	99,66	99,81	99,77

a war aus 200 g Natriumamalgam und 500 cbcm 10-procentiger Lösung von kohlens. Natron durch 48-stündige Einwirkung dargestellt; b aus 6-proc. kohlens. Natron, c u. d mittelst Natronlauge, e mittelst Wasser. Kraut u. Popp.

B. *Quecksilberoxyd-Natron.* — Quecksilberoxyd verhält sich gegen schmelzendes Natronhydrat ähnlich wie gegen Kalihydrat (III, 849).

C. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron.* — Das Quecksilberoxyd löst sich schnell in wässrigem unterschwefligs. Natron unter Freiwerden von Natron. Die Flüssigkeit schmeckt süß und metallisch, trübt sich in der Ruhe oder beim Verdunsten, selbst im Vacuum, und setzt viel Zinnober ab. Herschel (*Edinb. Phil. J.* 2, 154). — Weingeist fällt aus dieser Lösung eine dickflüssige Masse, welche bei längerem Stehen schwarzes Schwefelquecksilber absetzt; in fester Gestalt läßt sich das Salz nicht erhalten. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 318).

D. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron.* — Quecksilberoxyd verhält sich gegen schwefligs. Natron wie gegen schwefligs. Kali (s. III, 852). Die Salze verhalten sich gegen Wasser und Reagentien wie schwefligs. Quecksilberoxyd-Kali.

a. $Na^2.O^2.SO,2Hg.O^2.SO,H^2O$. — Vermischt man heiß gesättigte Lösungen von schwefligs. Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid, so bildet sich Kalomel, aber die heiß filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine compacte Masse von undeutlichen Nadeln ab. — Weit löslicher als b, besonders in der Hitze. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Jodkalium fällt die Hälfte des Quecksilbers als Jodid; Kali ist in der Kälte ohne fällende Wirkung, in der Hitze fällt es $^1/_4$ des Quecksilbers als gelbes Oxyd. — b. $Na^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO,H^2O$. — Gießt man Quecksilberchlorid in überschüssiges wässriges schwefligs. Natron, so erhält man beim Verdampfen wohl ausgebildete kleine rhombische Tafeln, deren Lösung neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird. Péan de Saint-Gilles.

a.			Péan de Saint-Gilles.		b.			Péan de Saint-Gilles.
Na^2O	62	8,81	9,15		Na^2O	62	14,62	16,68
2 HgO	432	61,36	65,49		HgO	216	50,94	50,94
3 SO^2	192	27,27			2 SO^2	128	30,19	30,19
H^2O	18	2,56			H^2O	18	4,25	
$Na^2.O^2.SO,2Hg.O^2.SO,H^2O$	704	100,00			$Na^2.O^2.SO,Hg.O^2.SO,H^2O$	424	100,00	

Im Originale scheinen sich Druckfehler zu finden, denn die von Péan de Saint-Gilles berechneten Zahlen für Quecksilberoxyd in a, für Natron (oder genauer für schwefels. Natron) in b stimmen fast ganz mit den gefundenen. S. M. J.

E. *Natriumquecksilberjodid.* — Wässriges Jodnatrium, in der Kälte mit Quecksilberjodid gesättigt, giebt beim Verdunsten über Vitriolöl große schwefelgelbe rhombische Säulen mit vielen secundären Flächen, die an der Luft rasch zerfließen. v. Bonsdorff (*Pogg.* 17, 266). — 2 At. Jodnatrium, in wenig Wasser gelöst, nehmen in der Hitze wenig über 3 At. Jodquecksilber auf; die Lösung läßt beim Erkalten einen Theil (wahrscheinlich 1 At.) fallen, und liefert beim Abdampfen eine gelbe Masse, aus welcher sich schon beim Reiben oder Erkälten Jodquecksilber abscheidet. Kratzt man z. B. die innere Wandung der Schale, in welcher die Lösung fast bis zur Trockne gebracht ist, mit einem Glasstabe, so scheidet sich an dieser Stelle Jodquecksilber ab, und von hier aus pflanzt sich die Abscheidung durch die ganze Masse fort. Löst man die abgedampfte Masse in viel Wasser, so scheidet sich ebenfalls Jodquecksilber ab, wohl 1 At., und das Filtrat liefert bei sehr langsamem Abdampfen lange, sehr

zerfließliche Nadeln. BOULLAY. — Das Salz bildet sich auch beim Kochen von Jodquecksilber mit wässrigem oder weingeistigem Natron, oder mit kohlens. Natron und Weingeist, oder beim Kochen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul mit wässrigem Jodnatrium. Es ist nicht krystallisirbar und sehr zerfließlich. BERTHEMOT.

F. *Natriumquecksilberbromid.* — Theils Nadeln, theils ziemlich große rhombische Säulen, an feuchter Luft zerfließend. BONSDORFF.

G. *Natriumquecksilberchlorid.* — Eine Lösung von 7 Th. Kochsalz in 20 Wasser nimmt bei 15,5° 32 Th. Quecksilberchlorid auf, bei gelindem Erwärmen noch 3 Th. weiter; hat dann ein spec. Gew. von 2,14 und ist im Stande wieder ein wenig Kochsalz aufzunehmen; beim Erkalten bleibt Alles gelöst. Löst man aber in höherer Temperatur noch mehr Sublimat in der gesättigten Kochsalzlösung, so bilden sich beim Erkalten kleine rhomboidale Krystalle. J. DAVY. So erhielt VOIT nicht das gesuchte Salz $2NaCl,HgCl^2$, sondern nur einen dicken Krystallbrei von Sublimat. — 1 Th. gesättigte Kochsalzlösung nimmt bei 14° 1,289 Th. Quecksilberchlorid auf. VOIT (*Ann. Pharm.* 104, 354; *J. B.* 1857, 251). — a. $2(NaCl,HgCl^2),3H^2O$. — 1. Man schüttelt gesättigte Kochsalzlösung mit gepulvertem Quecksilberchlorid bis zur Sättigung, und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. v. BONSDORFF. — 2. Die Lösung von gleichen Theilen Kochsalz und Quecksilberchlorid liefert bei langsamem Verdunsten zuerst Würfel von Kochsalz, dann lange Nadeln des Doppelsalzes. SCHINDLER (*Repert.* 36, 240). — 3. Man trägt in mit Quecksilberchlorid gesättigte Kochsalzlösung trocknes Kochsalz ein, welches sich löst, bis bei einem gewissen Puncte das Ganze zum dicken Brei von langen seidenglänzenden verfilzten Nadeln erstarrt, zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen. Zur Reinigung löst man die gepreßten Krystalle in starkem Weingeist, der das anhängende Kochsalz größtentheils abscheidet, nimmt nach freiwilligem Verdunsten nochmals mit Weingeist auf und läßt an der Luft verdunsten. VOIT. — Unregelmäßig 6-seitige Nadeln, zu Büscheln vereinigt, luftbeständig. v. BONSDORFF. Sehr schöne spießige Krystalle. VOIT. — Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser und verlieren dieses neben etwas Chlorquecksilber, BONSDORFF, VOIT, beim stärkeren Erhitzen unter Kochen. BONSDORFF. — Beim Glühen bleibt reines Kochsalz. VOIT. — Löst sich in 0,33 Th. Wasser von 15°, SCHINDLER; auch in Weingeist ungemein leicht. VOIT. Die wässrige Lösung zeigt mit Alkalien dieselben Fällungen wie Quecksilberchlorid und giebt mit Brunnenwasser, auch wenn dieses viel kohlens. Kalk hält, einen weißen Niederschlag. SCHINDLER. Sie reagirt sauer, nach Zusatz von Kochsalzlösung neutral, und giebt mit verdünntem Natron bald einen weißgelben Niederschlag, auch wenn das Gemisch noch sauer reagirt. (S. Quecksilberoxychlorid, III, 795). Ist die saure Reaction aufgehoben, so wird die Fällung gelblicher bis braunroth, erst durch viel Natron pomeranzengelb. VOIT. — Aether entzieht der wässrigen Lösung das unzersetzte Doppelsalz. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 104).

	Krystallisirt.	BONSDORFF.		SCHINDLER.	Neben Vitriolöl.			VOIT.
2 NaCl	117	16,41	16,0	16,10	Na	23	6,98	7,07
2 $HgCl^2$	542	76,02	75,0	75,86	Hg	200	60,70	60,77
3 H^2O	54	7,57	8,8	7,73	3 Cl	106,5	32,32	32,27
$2NaCl,2HgCl^2,3H^2O$	713	100,00	99,8	99,69	$NaCl,HgCl^2$	329,5	100,00	100,11

b. $2NaCl,HgCl^2$. — Läßt sich nicht krystallisirt erhalten. v. BONSDORFF. — 1. Man fällt das wässrige Gemisch von Kochsalz und Quecksilberchlorid durch Weingeist und erhält seidenglänzende Nadeln. LIEBIG (*Schw.* 49, 2, 252). So konnte VOIT das Salz nicht erhalten. — 2. Man setzt zur Lösung von a Koch-

salz und läßt an der Luft verdunsten. Zuerst erscheinen Würfel, dann andere reguläre Formen von Kochsalz, zuletzt lange durchsichtige Nadeln von b. — Zerfließlich. Sehr leicht in Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral. Beim Abdampfen in der Wärme zerfällt sie leicht in Kochsalz und a. VOIT.

	Neben Vitriolöl.		VOIT (Mittel).
2 Na	46	11,86	
Hg	200	51,54	52,05
4 Cl	142	36,60	35,94
$2NaCl,HgCl^2$	388	100,00	

H. *Kalium-Natrium-Amalgam.* — Das Gemisch von gleichviel Kalium und Natrium verbindet sich mit Quecksilber beim Bewegen unter besonders lebhafter Feuerentwicklung. ACCUM. — Das Gemisch von 1 Th. Natrium, 10 Kalium und 200 Quecksilber erstarrt zu einer äußerst festen Masse. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 303). Vergl. auch Kaliumamalgam (III, 849).

Quecksilber und Lithium.

A. *Lithium-Amalgam.* — Läßt sich erhalten, wenn man das mit dem negativen Draht einer Säule verbundene Quecksilber mit concentrirtem wässrigem Lithion übergießt, in welches der positive Draht taucht. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 84).

B. *Lithiumquecksilberchlorid.* — Eine Verbindung krystallisirt in luftbeständigen Nadeln, eine andere ist zerfließlich. BONSDORFF.

Quecksilber und Barium.

A. *Barium-Amalgam.* — 1. Wird auf galvanischem Wege dargestellt. Man formt aus dem angefeuchteten Hydrat eine Schale, welche auf einer Platinplatte steht, die als +Pol dient, und füllt die Schale mit Quecksilber, in welches der Platindraht des —Pols taucht. H. DAVY. S. auch Barium. Das so dargestellte Amalgam ist sehr wenig flüssig, überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut, zersetzt sich langsam in reinem, schneller in schwefelsäurehaltendem Wasser. BERZELIUS u. PONTIN. — 2. Natriumamalgam, auf 1 Th. Natrium 100 Quecksilber haltend, verwandelt sich unter gesättigter Chlorbariumlösung unter äußerst schwacher Gasentwicklung in Bariumamalgam. Man nimmt dieses aus der Flüssigkeit heraus, sobald die stärkere Gasentwicklung aufhört, trocknet es zwischen Papier und bringt es unter Steinöl. Es hat etwa das anderthalbfache Volum des angewandten Natriumamalgams, ist fest, rauh und läßt sich zwischen den Fingern zu einem sandigen Brei zerdrücken. An der Luft wird es zu Quecksilber und kohlens. Baryt. Unter Wasser entwickelt es Wasserstoff und bildet Barytwasser. Unter gesättigter Salmiaklösung bildet es ein ziemlich voluminöses Ammoniumamalgam. Unter gesättigter Kupfervitriollösung kommt das Amalgamkügelchen sogleich ins Rotiren, wobei sich die Lösung in 2 entgegengesetzten Richtungen bewegt, läßt schwefels. Baryt in Flocken hervorkeimen, welche durch sich beimengendes Kupferoxydul und Kupferoxydhydrat mannigfache Färbungen erhalten und herauswachsendem Moose gleichen, bis nach 15 bis 20 Minuten alles Barium in schwefels. Baryt verwandelt ist. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 305).

B. *Bariumquecksilbersulfid.* $BaS,HgS,5H^2O$. — Schwarzes Schwefelquecksilber löst sich etwas in wässrigem Schwefelbarium. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 176). Zinnober löst sich in der Kälte kaum, leicht bei 40 bis 50°. 1 l Schwefelbarium, 50 g Barium haltend, löst 60 bis 65 g Zinnober. Die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen Krystalle, welche, zwischen Papier gepreßt, mit Essigsäure 46,53 Proc. Schwefelquecksilber (Rechn. 47,25) abscheiden. — Die

Lösung scheidet mit Säuren (auch beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff, S. M. J.) alles Quecksilber als schwarzes Sulfid ab. WAGNER (*J. pr. Chem.* 98, 23).

C. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt.* — Wässriger unterschwefligs. Baryt löst Quecksilberoxyd zu einer leicht zersetzbaren Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle erhalten lassen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 318).

D. *Bariumquecksilberjodid.* — a. $BaJ^2,2HgJ^2$? — Die in der Hitze mit Quecksilberjodid gesättigte wässrige Lösung des Jodbariums setzt beim Erkalten einen Theil des Jodquecksilbers ab, und liefert davon getrennt beim Verdunsten Krystalle, welche wahrscheinlich 2 At. Jodquecksilber auf 1 Jodbarium halten, und bei deren Austrocknen in der Wärme, so wie bei ihrer Auflösung in viel Wasser, sich Jodquecksilber abscheidet. P. BOULLAY. — b. BaJ^2,HgJ^2? — Die Lösung des Quecksilberjodids in wässrigem Jodbarium, durch Erkälten und Verdünnen von überschüssigem Jodquecksilber befreit, liefert gelbliche, in Wasser lösliche Krystalle. P. BOULLAY.

E. *Bariumquecksilberbromid.* — Stark glänzende Säulen, an feuchter Luft zerfließend. v. BONSDORFF.

F. *Bariumquecksilberchlorid.* — 20 Th. Wasser, durch 8,7 krystallisirtes Chlorbarium gesättigt, lösen bei 15,5° 16 Th. Sublimat auf und beim mäßigen Erhitzen noch 4 weiter. Die Auflösung hat ein spec. Gew. von 1,9, und setzt beim Erkalten wenige kleine, wie es scheint, würfelförmige Krystalle ab. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 364). — Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Chlorbariums, mit gepulvertem Quecksilberchlorid geschüttelt und filtrirt, setzt beim freiwilligen Verdunsten zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid ab, dann Krystalle des Doppelsalzes. Zuerst vereinigte Strahlen und Blätter, dann kleine Tafeln, welche schiefe rhombische Säulen sind, mit Seitenkantenwinkeln von 95 und 85°. Die Krystalle verwittern in trockner Luft, sind übrigens luftbeständig. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 130).

			v. BONSDORFF. Strahlen.	v. BONSDORFF. Tafeln.
$BaCl^2$	208	26,46	29,49	28,67
2 $HgCl^2$	542	68,96	64,74	65,73
2 H^2O	36	4,58	5,77	5,60
$BaCl^2,2HgCl^2,2H^2O$	786	100,00	100,00	100,00

G. *Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Baryt.* — Entsteht beim Vermischen der Lösungen von salpeters. Baryt und salpeters. Quecksilberoxydul als schwerer weißer Niederschlag, der aus kleinen Oktaëdern oder Würfeloktaëdern besteht. Freie Säure hindert die Entstehung des Doppelsalzes nicht. — Die Krystalle sind farblos, wenn sie aus einer freie Salpetersäure haltenden Lösung bei Lichtabschluß dargestellt wurden. Am Lichte werden sie unter der sauren Lauge gelblich, im trocknen Zustande bald citrongelb, später bräunlichgrün, aber durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser wieder farblos erhalten. — Wasser zieht salpeters. Baryt aus und läßt einen citronengelben, beim Erhitzen grünlich werdenden Rückstand. — Löst sich sehr reichlich in der erwärmten Mutterlauge, oder in heißer verdünnter Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten in größeren Krystallen aus. STÄDELER (*Ann. Pharm.* 87, 129; *J. B.* 1853, 378).

			STÄDELER.
2 BaO	306	20,89	20,86
2 Hg^2O	832	56,94	56,88
3 N^2O^5	324	22,17	
$2BaO,2Hg^2O,3N^2O^5$	1462	100,00	

Quecksilber und Strontium.

A. *Strontium-Amalgam.* — 1. Auf galvanischem Wege darstellbar. S. Bariumamalgam (III, 860) und Strontium. H. DAVY. — 2. Man verfährt wie bei der Darstellung (2) des Bariumamalgams, entfernt jedoch das Strontiumamalgam, da es sich unter der Lösung des Chlorstrontiums schon in 3 Minuten zersetzt, schnell aus derselben. Es ist etwas dickflüssig, zerfällt an der Luft schon in 6 bis 10 Stunden völlig zu Quecksilber und kohlens. Strontian; unter Wasser giebt es Wasserstoff und Strontianwasser. BÖTTGER.

B. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Strontian.* — Wie unterschwefligs. Quecksilberoxyd-Baryt. RAMMELSBERG.

C. *Strontiumquecksilberjodid.* — Ganz wie Barium-Quecksilberjodid. BOULLAY. — Gelbliche Krystalle, durch Kochen von Jodquecksilber mit Strontianwasser zu erhalten. BERTHEMOT.

D. *Strontiumquecksilberbromid.* — a. $SrBr^2,HgBr^2$. — Krystalle, nach allen Verhältnissen in Wasser löslich. — b. $SrBr^2,2HgBr^2$. — 1 At. Bromstrontium, in seiner doppelten Wassermenge gelöst, nimmt bei 50° 3 At. Quecksilberbromid auf. Die Lösung setzt beim Erkalten 1 At. Quecksilberbromid ab, und liefert, hiervon abgegossen und verdunstet, kleine Krystalle, welche 2 At. Quecksilberbromid auf 1 At. Bromstrontium halten. Bei ihrem Auflösen in Wasser bleibt Bromquecksilber und die Flüssigkeit hält das Salz a. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 33, 7).

E. *Strontiumquecksilberchlorid.* — Luftbeständige, leicht in Wasser lösliche Nadeln. BONSDORFF.

F. *Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Strontian.* — Man löst in der gesättigten sauren Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul unter Erhitzen salpeters. Strontian und krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul, läßt erkalten und erhält zuerst kleine, durch Erwärmen mit der Mutterlauge und Erkalten größere Krystalle des Doppelsalzes. Später krystallisirt salpeters. Quecksilberoxydul. — Fast ebenso lichtempfindlich wie Chlorsilber; wird im zerstreuten Licht fast augenblicklich fleischfarben, dann schmutzig braun, durch Umkrystallisiren aus heißem salpetersäurehaltigem Wasser wieder farblos. — Sehr viel leichter löslich als die Barytverbindung, verhält sich übrigens ganz wie diese (III, 861). — Scheint unter gewissen Umständen auch gewässert in Prismen auftreten zu können. STÄDELER.

			STÄDELER.
2 SrO	207,2	15,23	15,31
2 Hg^2O	832	61,01	
3 N^2O^5	324	23,76	
$2SrO,2Hg^2O,3N^2O^5$	1363,2	100,00	

Quecksilber und Calcium.

A. *Calcium-Amalgam.* — 1. Wird aus Kalkhydrat auf galvanischem Wege dargestellt. — Siehe Bariumamalgam (III, 860) und Calcium. — Flüssig. — Ueberzieht sich an der Luft mit einer schwarzen, aus Kalk und Quecksilberoxydul [fein vertheiltem Quecksilber?] bestehenden Haut. Zersetzt sich unter Wasser in Quecksilber, Kalkwasser und Wasserstoff. Amalgamirt Eisen nicht. BERZELIUS u. PONTIN. — 2. Man übergießt Kalium- oder Natriumamalgam mit conc. Chlorcalciumlösung. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89).

B. *Quecksilberoxyd-Kalk.* — Durch Kochen des Quecksilberoxyds mit Kalk und Wasser, Durchseihen und Abdampfen. — Gelbe durchsichtige Krystalle. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 61).

C. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Kalk.* — Wie unterschwefligs. Quecksilberoxyd-Baryt. RAMMELSBERG.

D. *Calciumquecksilberjodid.* — Wässriges Jodcalcium, in der Hitze mit Quecksilberjodid gesättigt, läßt beim Erkalten einen Theil desselben fallen; die übrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle, welche wohl 2 At. Jodquecksilber auf

1 At. Jodcalcium halten; aus ihnen scheidet Wasser Jodquecksilber ab und giebt eine Lösung, welche beim Abdampfen eine gelbe Masse läßt. P. BOULLAY. — Durch Kochen von Jodquecksilber mit Kalk und Weingeist erhält man gelbliche Nadeln. BERTHEMOT.

E. *Calciumquecksilberbromid.* — Mit Quecksilberbromid gesättigtes wässriges Bromcalcium liefert beim Verdunsten zuerst luftbeständige, stark glänzende Tetraëder und Oktaëder, in wenig Wasser sich zersetzend, aber beim Erwärmen sich völlig lösend und beim Erkalten wieder krystallisirend. Hierauf erscheinen bei weiterem Verdunsten Säulen oder Nadeln, selbst in trockner Luft sehr zerfließlich, ohne Zweifel weniger Bromquecksilber haltend. v. BONSDORFF.

F. *Calciumquecksilberchlorid.* — a. $CaCl^2,5HgCl^2,8H^2O$. — 1. Die gesättigte wässrige Lösung des Chlorcalciums, in der Kälte mit Aetzsublimat gesättigt, liefert eine schwere ölige Flüssigkeit, welche, in der Wärme oder unter der Glocke verdunstet, zuerst Krystalle von Salz a absetzt, dann beim Abkühlen Nadeln von Salz b. — 2. Wurde die Chlorcalciumlösung nicht völlig mit Quecksilberchlorid gesättigt, so erhält man bei langsamem Verdunsten in trockner Winterluft bei gelinder Wärme große Krystalle mit zahlreichen Flächen, deren einer Hauptwinkel 125° beträgt und vielleicht einem Würfeloktaëder angehört. — Die Krystalle sind durchsichtig, stark glänzend und ziemlich luftbeständig. In Wasser werden sie weiß und zersetzt, indem das Wasser vorzugsweise das Chlorcalcium auszieht; aber beim Erwärmen löst sich auch das Quecksilberchlorid und die Lösung giebt beim Erkalten zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid, dann von Salz a, während ein zerfließliches Salz gelöst bleibt. v. BONSDORFF.

			BONSDORFF. (1)	(2)
$CaCl^2$	111	6,89	6,42	6,65
5 $HgCl^2$	1355	84,16	85,56	85,23
8 H^2O	144	8,95	8,02	8,12
$CaCl^2,5HgCl^2,8H^2O$	1610	100,00	100,00	100,00

b. $CaCl^2,2HgCl^2,6H^2O$. — Darstellung s. a (1). Durch Lösen in Wasser und Verdunsten bei 30° in schöneren Krystallen zu erhalten. Große rhombische Tafeln mit Winkeln der Seitenkanten von 110 und 70° und, oft platt gedrückte, 6-seitige Säulen. Sie verwittern über Vitriolöl, aber an freier Luft zerfließen sie rasch. Nach einer ungefähren Analyse von obiger Zusammensetzung. v. BONSDORFF.

Es gelang GAY-LUSSAC u. THENARD nicht, durch die Volta'sche Säule der polytechnischen Schule zu Paris die Verbindung irgend eines Erdmetalls mit Quecksilber darzustellen.

Quecksilber und Magnesium.

A. *Magnesium-Amalgam.* — 1. Das Magnesium vereinigt sich mit dem Quecksilber bloß in der Hitze, BUSSY, langsam in der Kälte, schnell und mit heftiger Reaction bei dem Siedepunkt des Quecksilbers. WANKLYN u. CHAPMAN (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 141; *J. B.* 1866, 260). — 2. Auf galvanischem Wege, s. Magnesium. — 3. Man übergießt Kalium- oder Natriumamalgam mit Bittersalzlösung. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89). — Selbst bei großen Mengen Quecksilber ist das Amalgam fest. BUSSY. Das im Amalgam enthaltene Magnesium oxydirt sich langsam in reinem, schnell in säurehaltendem Wasser. H. DAVY. Nach WANKLYN u. CHAPMAN erscheint im Gegen-

theil die Verwandtschaft des Magnesiums im Amalgam gesteigert; Amalgam mit 0,5 Proc. Magnesium schwillt an der Luft augenblicklich unter Mattwerden an, zersetzt Wasser heftig und zwar schneller als Natriumamalgam von 1 Proc. Natriumgehalt.

B. *Magnesiumquecksilberjodid.* — Wässriges Jodmagnesium, in der Hitze mit Quecksilberjodid gesättigt, läßt beim Erkalten einen Theil fallen; die übrige Flüssigkeit liefert grüngelbe Nadeln, wohl $MgJ^2,2HgJ^2$; diese zerfallen mit Wasser in Jodquecksilber und eine Lösung, welche wohl MgJ^2,HgJ^2 hält. Boullay.

C. *Magnesiumquecksilberbromid.* — Die Lösung des Quecksilberbromids in wässrigem Brommagnesium giebt beim Verdunsten zuerst luftbeständige dünne breite Blätter [$MgBr^2,2HgBr^2$?], hierauf sehr zerfließliche Krystalle [$MgBr^2,HgBr^2$?]. Bonsdorff.

D. *Magnesiumquecksilberchlorid.* — Wässriges Chlormagnesium von 1,58 spec. Gew. löst, besonders bei mäßigem Erwärmen, viel Quecksilberchlorid und bildet eine ölige Lösung von 2,83 spec. Gew., welche beim Erkalten viele Nadeln, beim Abdampfen grauweiße, zerfließliche Häute giebt. J. Davy. — Die mit Quecksilberchlorid gesättigte Lösung des Chlormagnesiums liefert bei gelindem Verdunsten zuerst blättrige Krystalle des Salzes a, hiervon abgegossen, und unter der Glocke verdunstet, rhombische Säulen des Salzes b. — a. $MgCl^2,3HgCl^2,5H^2O$. — Rhombische Blätter, welche wie Gyps durch den Schlag in sehr schiefe Rhomben zerfallen; bei sehr langsamem Verdunsten große Säulen mit vielen Flächen, dem Glaubersalz ähnlich. Das Salz ist luftbeständig und selbst bei 60 bis 70° unveränderlich. Es wird unter Wasser im ersten Augenblick milchig, löst sich aber dann als Ganzes und liefert bei freiwilligem Verdunsten wieder die vorigen Krystalle. v. Bonsdorff (*Pogg.* 17, 133). — b. $MgCl^2,HgCl^2,6H^2O$. — Höchst zerfließliche, niedrige rhombische Säulen, die scharfen Seitenkanten zuweilen abgestumpft. v. Bonsdorff.

	a.		Bonsdorff.		b.		Bonsdorff.
$MgCl^2$	95	9,51	9,65	$MgCl^2$	95	20,02	20,33
3 $HgCl^2$	813	81,47	81,08	$HgCl^2$	271	57,17	57,77
5 H^2O	90	9,02	9,27	6 H^2O	108	22,81	21,90
$MgCl^2,3HgCl^2,5H^2O$	998	100,00	100,00	$MgCl^2,HgCl^2,6H^2O$	474	100,00	100,00

Quecksilber und Cerium.

Ceriumquecksilberchlorid. — Luftbeständige Würfel. v. Bonsdorff.

Quecksilber und Lanthan.

Lanthanquecksilberchlorid. — Krystallisirt beim Einengen der gemischten Lösungen. — Farblose, einfach brechende Würfel ohne andere Formen. — Sehr löslich in Wasser, doch nicht zerfließlich. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 272; *J. B.* 1859, 138).

			Marignac. (Mittel).
La	93	8,29	8,36
3 Hg	600	55,52	54,72
8 Cl	284	25,34	25,82
8 H^2O	144	12,85	
$LaCl^2,3HgCl^2,8H^2O$	1121	100,00	

Quecksilber und Didym.

Didymquecksilberchlorid. — Wie die Lanthanverbindung, nur blaß rosenroth und noch löslicher, selbst ein wenig zerfließlich. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
Di	96	8,54	9,02
3 Hg	600	53,38	54,26
8 Cl	284	25,27	25,36
8 H^2O	144	12,81	
$DiCl^2,3HgCl^2,8H^2O$	1124	100,00	

Quecksilber und Beryllium.

Berylliumquecksilberchlorid. — Gerade rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

Quecksilber und Aluminium.

Aluminium-Amalgam. — 1. Kaliumamalgam, in die gebohrte Höhlung eines Alaunkrystalls gebracht, geräth sogleich in eine drehende Bewegung, welche gegen ½ Stunde dauert, nimmt ziemlich viel Aluminium auf und wird dickflüssiger. KLAUER. — 2. Aluminium amalgamirt sich oberflächlich bei der Einwirkung von Ammonium- oder Natriumamalgam und Wasser, auch wenn das Aluminium mit Quecksilber in Berührung, den — Pol einer galvanischen Batterie bildend, in angesäuertes Wasser taucht. CAILLETET (*Compt. rend.* 44, 1250; *J. B.* 1857, 249). TISSIER (*Compt. rend.* 49, 54; *J. B.* 1859, 143). — 3. Schon unter Mitwirkung wässriger Alkalien nimmt Aluminium Quecksilber leicht auf. TISSIER. — 4. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle in einem indifferenten Gase. COSSA (*Zeitschr. Chem.* 1870, 443; *J. B.* 1870, 317). — Das amalgamirte Aluminium verliert an der Luft rasch seinen Glanz, erwärmt sich und bildet Thonerde, zersetzt Wasser unter Entwicklung von Wärme, Bildung von Thonerde und Abscheidung von Quecksilber und wird durch Salpetersäure heftig angegriffen. Ueberhaupt ist das Aluminium im Amalgam elektropositiver geworden. TISSIER (*Compt. rend.* 51, 833; *J. B.* 1860, 132). — Das nach (4) dargestellte Amalgam bildet an feuchter Luft allmählich bis 10 cm. lange, gallertartige Auswüchse von reinem Thonerdehydrat. Aluminiumarmes Amalgam, mit viel Wasser zusammengebracht, bildet dagegen nach 2 Tagen durchsichtige Blätter von krystallischem Aussehen, ebenfalls aus Thonerdehydrat bestehend. COSSA.

Quecksilber und Zirkonium.

Zirkonium-Amalgam. — Läßt man in schwach angefeuchtete, mit dem positiven Pol verbundene Zirkonerde die negative Elektricität der Volta'schen Säule durch Kaliumamalgam übertreten, so erhält dasselbe die Eigenschaft, in Wasser einen weißen Staub abzuscheiden, der sich wie Zirkonerde verhält. H. DAVY.

Quecksilber und Silicium.

A. *Kieselsaures Quecksilberoxydul.* — Vierfach-kiesels. Natron fällt das salpeters. Quecksilberoxydul weiß. — Es fällt nicht die Sublimatlösung, giebt aber beim Abdampfen, oder wenn die Lösungen concentrirt sind ohne dieses, sehr kleine dunkle Krystalle (von Quecksilberoxychlorid? S. M. J.). WALCKER.

B. *Fluorsilicium-Quecksilberfluorür.* — Digerirt man frischgefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxydul mit Kieselflußsäure, so wird es blaßgelb; ein Theil der sauren Verbindung ist in der Flüssigkeit gelöst und schießt beim Abdampfen in kleinen

Krystallen an. Das Salz schmeckt schwach metallisch, löst sich etwas in reinem Wasser, reichlicher in säurehaltendem und wird durch Salzsäure gefällt. BERZELIUS. — Man löst kohlens. Quecksilberoxydul in Kieselflußsäure und dampft die Lösung ab. — Wasserhelle, prismatische Krystalle, durch Waschen mit wenig Wasser und Abpressen zwischen Fließpapier zu reinigen. FINKENER (*Pogg.* 111, 246; *J. B.* 1860, 197).

		Neben Vitriolöl.	FINKENER (Mittel).
2 Hg	400	69,20	68,54
SiF^6	142	24,26	24,18
2 H^2O	36	6,23	
$Hg^2F^2,SiF^4,2H^2O$	578	100,00	

C. *Fluorsilicium-Quecksilberfluorid.* — Wird die Lösung des Quecksilberoxyds in Kieselflußsäure durch Abdampfen so weit concentrirt, daß sich die folgende Verbindung auszuscheiden beginnt und dann bei nicht über 15° sich selbst überlassen, so bilden sich wasserhelle, farblose, treppenförmig geordnete Rhomboeder. Sie sind äußerst unbeständig, zerfließen an der Luft und bei wenig erhöhter Temperatur und verwittern neben Schwefelsäure. Sie lösen sich fast vollständig in Wasser und verhalten sich übrigens wie die folgende Verbindung. FINKENER.

		Abgepreßt.	FINKENER.	
Hg	200	45,5	42,03	47,14
SiF^6	142	31,5	28,18	32,12
6 H^2O	108	24,0		
$HgF^2,SiF^4,6H^2O$	450	100,0		

Wegen der Schwierigkeit, die Krystalle mit normalem Wassergehalt zu erhalten, giebt FINKENER obige Formel mit allem Vorbehalt.

D. *Fluorsilicium-Quecksilberoxyfluorid.* — Durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Kieselflußsäure und Abdampfen. — Kleine, sehr blaßgelbe Nadeln. Sie entwickeln bei der Destillation Fluorsilicium, worauf sich das Quecksilberoxyfluorid (nach III, 803) mehr oder weniger zersetzt verflüchtigt. Sie zersetzen sich mit Wasser in eine saure Lösung und in ein gelbes basisches Salz, welches durch Ammoniak geschwärzt, dann durch Wasser wieder heller gemacht wird. Sie lösen sich vollständig in säurehaltigem Wasser; diese saure Lösung kommt bei freiwilligem Verdunsten bloß bis zur Syrupdicke und liefert erst beim Abdampfen Krystalle. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 200). FINKENER.

		Gepreßt und neben Schwefelsäure.	FINKENER (Mittel).
2 Hg	400	65,36	64,94
O	16	2,62	
SiF^6	142	23,20	22,82
3 H^2O	54	8,82	
$HgO,HgF^2,SiF^4,3H^2O$	612	100,00	

Von BERZELIUS als Fluorsilicium-Quecksilberfluorid beschrieben, von FINKENER seiner Zusammensetzung nach erkannt.

Quecksilber und Tantal.

Tantalsaures Quecksilberoxydul. — Man setzt die frischbereitete Lösung des krystallisirten salpeters. Quecksilberoxyduls zu wässrigem tantals.

Natron, $5Na^2O,4Ta^2O^5$, und wäscht den grünlichgelben voluminösen Niederschlag mit kaltem Wasser aus. — Wird bei 100° kastanienbraun. — Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zersetzt erst beim Erwärmen, dann leicht unter Abscheidung von dichter Tantalsäure. Das bei 100° getrocknete Salz hält noch Wasser. H. Rose (*Pogg.* 102, 64; *J. B.* 1857, 183).

Bei 100°.			H. Rose.
5 Hg^2O	2080	52,71	53,17
4 Ta^2O^5	1776	45,01	43,97
5 H^2O	90	2,28	
$5Hg^2O,4Ta^2O^5,5H^2O$	3946	100,00	

Salpeters. Quecksilberoxyd fällt wässriges tantals. Natron weiß, vielleicht wirkt jedoch nur die freie Salpetersäure. Quecksilberchlorid erzeugt keine Fällung, nur nach langer Zeit einen geringen weißen Niederschlag. Hält die Lösung des tantals. Natrons überschüssiges Natron, so bildet sich rothes Quecksilberoxychlorid, nie aber entsteht durch Quecksilberchlorid eine Gallerte (s. Quecksilber und Niob). H. Rose.

Quecksilber und Niob.

Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt in niobs. Natron einen grünlichgelben voluminösen Niederschlag von den Eigenschaften des tantals. Quecksilberoxyduls, getrocknet jedoch dunkler. — Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor, nach einiger Zeit gesteht jedoch die Flüssigkeit zur dicken, milchweißen Gallerte. H. Rose (*Traité complet de Chim. analyt.* 1, 328. Paris 1859).

Quecksilber und Wolfram.

A. *Wolframsaures Quecksilberoxydul.* — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit einfach wolframs. Natron einen gelben, zuerst geschmacklosen, dann schwach metallisch schmeckenden Niederschlag, welcher bei starkem Trocknen dunkelgelb wird und beim Glühen grüngelbe Wolframsäure läßt. Anthon. — Da dieses Salz in Wasser unlöslich ist, so dient es zur quantitativen Bestimmung der mit Alkalien verbundenen Wolframsäure. Berzelius.

			Anthon.
Hg^2O	416	64,2	63
WO^3	232	35,8	37
$Hg^2.O^2.WO^2$	648	100,0	100

B. *Metawolframsaures Quecksilberoxydul.* $Hg^2O,4WO^3,25H^2O$ [? Scheibler]. — Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt mit gelösten metawolframs. Salzen, sowie mit der wässrigen Säure einen weißen, voluminösen Niederschlag, nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft sehr stark zusammenschrumpfend und citrongelb. Hält lufttrocken 51,66 Proc. WO^3 (Rechn. 51,73). Scheibler (*J. pr. Chem.* 83, 319; *J. B.* 1861, 222).

C. *Wolframsaures Quecksilberoxyd.* — a. $3HgO,2WO^3$. — Man fällt kochende Quecksilberchloridlösung durch unzureichendes einfach-wolframs. Natron. — Weißes schweres Pulver von schwach metallischem Geschmack. Wird durch kochende Natronlauge in rothes Oxyd verwandelt. Löst sich nicht in Wasser. Ueberschüssiges wolframs. Natron giebt mit Sublimatlösung statt eines weißen, einen gelben, rothen oder schwarzen Niederschlag, oder alle 3 zusammen, durch Schlämmen von einander scheidbar. Der schwarze Niederschlag, der bei

einem großen Ueberschuß von wolframs. Natron in der Siedhitze entsteht, scheint Quecksilberoxychlorid zu sein. ANTHON. — b. $2HgO,3WO^3$. — Man fällt möglichst neutrale salpeters. Quecksilberoxydlösung durch einfach-wolframs. Natron. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Läßt beim Glühen Wolframsäure. ANTHON (*Repert.* 76, 349).

	a.		ANTHON.		b.		ANTHON.
3 HgO	648	58,27	56	2 HgO	432	38,3	38
2 WO^3	464	41,73	43,7	3 WO^3	696	61,7	63
$3HgO,2WO^3$	1112	100,00	99,7	$2HgO,3WO^3$	1128	100,0	101

D. *Dreifach-Schwefelwolfram-Quecksilbersulfür?* — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelwolfram-Quecksilbersulfid.* — $Hg.S^2.WS^2$. — Bei richtigem Verhältniß von Quecksilberchloridlösung und Dreifach-Schwefelwolframkalium entstehen pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen gelbbraun, von dunkelrothem Pulver, unter dem Polirstahl Glanz annehmend. — Beim Glühen erhält man Schwefel, Zinnober und zurückbleibendes Zweifach-Schwefelwolfram. — Ist die Sublimatlösung vorwaltend, so erhält man einen schnell weiß werdenden Niederschlag; bei vorherrschendem Wolframsalz einen schwarzen. — Fällt man die Sublimatlösung durch die Verbindung des Dreifach-Schwefelwolframkaliums mit wolframs. Kali (s. Wolfram), so hat zwar der Niederschlag dieselbe gelbe Farbe, wie der reine, nimmt aber unter dem Pistill keine Politur an und entwickelt beim Glühen viel schweflige Säure. BERZELIUS.

F. *Wolframsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Zweifach-wolframs. Ammoniumoxyd (s. Wolfram) giebt mit der möglichst neutralen salpeters. Quecksilberoxydlösung einen weißen schweren Niederschlag. — Derselbe, bei 100° getrocknet, entwickelt bei 200 bis 250° noch Wasser und Ammoniak und läßt ein Gemenge von Quecksilberoxyd und freier Wolframsäure, welches das Wasser milchig macht. Das Salz wird durch Säuren und Alkalien zersetzt und löst sich nicht in Wasser. Es hält 28,5 Proc. HgO, 62,4 WO^3, 8,9 Ammoniak und Wasser, etwa der Formel $(NH^4)^2.O^2.WO^2,Hg.O^2.WO^2,H^2O$ entsprechend. ANTHON.

Quecksilber und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Quecksilberoxydul.* — Molybdäns. Kali erzeugt in der salpeters. Auflösung des Quecksilbers einen weißen (gelben, BERZELIUS), in 500 bis 600 Th. Wasser löslichen, durch Salpetersäure zersetzbaren Niederschlag. HATCHETT. Sublimatauflösung wird durch Molybdänsäure nicht gefällt. SCHEELE. — Dreifach-molybdäns. Kali, durch salpeters. Quecksilberoxydul gefällt, liefert gelblichweiße Flocken, doch hält die Lösung immer sowohl Quecksilberoxydul als Molybdänsäure. Der Niederschlag geht sogleich milchig durch das Filter. Wird das Auswaschen mit Wasser unterbrochen, wenn ein Tropfen des Waschwassers beim Abdampfen und starkem Glühen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr läßt, so hat man auf dem Filter zweifach-molybdäns. Quecksilberoxydul. Setzt man aber das Auswaschen noch weiter fort, so wird der Körper allmählich schön goldgelb und verwandelt sich in mikroskopische Nadeln von neutralem Salz. Rascher tritt die Umwandlung ein, wenn man nach der Fällung das Gemisch längere Zeit kocht oder sich selbst überläßt. — Das zweifach-saure Salz ist wasserfrei. STRUVE (*Petersb. Acad. Bull.* 12, 142; *J. B.* 1854, 350).

			STRUVE.
Hg^2O	416	59,09	
2 MoO^3	288	40,24	39,63
$Hg^2O,2MoO^3$	704	100,00	

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfür?* — $Hg^2.S^2.MoS^2$. — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit dem in Wasser gelösten Dreifach-Schwefelmolybdänkalium einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher beim Glühen in übergehenden Zinnober und zurückbleibendes Zweifach-Schwefelmolybdän zerfällt. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfid.* — $Hg.S^2.MoS^2$. — Durch Fällen der Sublimatlösung. — Hellbrauner Niederschlag, welcher durch die überschüssige Kaliumverbindung nicht verändert, durch überschüssige Sublimatlösung bald zerstört und weiß gefärbt wird, während sich die Flüssigkeit bläut. Der Niederschlag liefert nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver, entwickelt bei der Destillation Schwefel, dann Zinnober und läßt Zweifach-Schwefelmolybdän. Berzelius (*Pogg.* 7, 277).

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfür?* — Hg^2S,MoS^4. — Rothbrauner Niederschlag. Berzelius.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Quecksilbersulfid.* — $HgS\ MoS^4$. — Rother Niederschlag. Berzelius.

F. *Quecksilberoxyd und molybdäns. Ammoniak.* — Fein vertheiltes Quecksilberoxyd wird durch conc. saures molybdäns. Ammoniumoxyd schnell angegriffen und besonders bei mehrstündigem Kochen in einen körnigen, gelblich-weißen Körper verwandelt. Hierbei wird kein Ammoniak frei und kein Quecksilber gelöst. Das Behandeln mit molybdäns. Ammoniak ist mit dem getrockneten und zerriebenen Pulver zu wiederholen, wodurch es nach dem Trocknen rein weiß wird. — Die Verbindung wird beim Erhitzen im Rohr zuerst gelb, dann schwarz, zuletzt unter Knistern und Entwicklung von Quecksilberdämpfen zu weißer Molybdänsäure. — Verändert sich wenig und langsam am Licht. Leicht und vollständig in Salzsäure löslich. Zerfällt in kalter conc. Salmiaklösung zu einem schweren, weißen, krystallischen Pulver; in siedender löst es sich reichlich, scheidet aber beim Erkalten wieder ein schweres krystallisches Pulver ab, wobei nur noch Spuren von Quecksilber gelöst bleiben. — Löst man die Verbindung in Salzsäure und fügt schwefligs. Natron hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit nach längerem Kochen dunkelbraun, besonders auf Zusatz von etwas Weingeist. Beim Erkalten scheiden sich schöne perlglänzende Krystalle aus, größtentheils Quecksilberoxyd und schweflige Säure haltend. Die Mutterlauge, mit wenig Wasser verdünnt, färbt sich schön kornblumenblau, bei Zusatz von Ammoniak wird sie farblos und giebt einen weißen Niederschlag. — Wässriges schwefligs. Ammoniumoxyd löst reichlich, besonders in der Wärme; die siedend heiße Lösung ist bräunlich und setzt beim Erkalten zweierlei Krystalle ab, wahrscheinlich von schwefligs. Quecksilber-Ammoniumoxyd. — Die Verbindung hält 33,54 bis 33,81 Proc. MoO^3. Hirzel.

Quecksilber und Vanadin.

A. *Vanadinigsaures Quecksilberoxyd.* — Aus Quecksilberchloridlösung, mit einem Vanadinoxydsalz gemischt, schlägt Ammoniak ein Gemenge von vanadinigs. Quecksilberoxyd und weißem Präcipitat nieder, welches beim Glühen Vanadinoxyd mit wenig Quecksilberoxyd läßt; hieraus läßt sich das Vanadinoxyd durch kohlens. Ammoniak ausziehen. Auf diese Weise wird das Vanadin am vollständigsten aus seinen Lösungen niedergeschlagen und quantitativ bestimmt. Berzelius (*Lehrb.*).

B. *Vanadinsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Einfach.* — Salpeters. Quecksilberoxydullösung giebt mit einfach-vanadins. Ammoniak eine dunkelgelbe Milch, welche nach einiger Zeit etwas absetzt und zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit wird. — b. *Zweifach.* — Zweifach-vanadins. Ammoniak giebt mit der Quecksilberlösung sogleich einen pomeranzengelben Niederschlag. Berzelius.

C. *Vanadinsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Einfach.* — Durch Doppelzersetzung entsteht ein citrongelber Niederschlag, doch bleibt die Flüssigkeit gelb, da das Salz ein wenig in Wasser löslich ist. Es schmilzt und krystallisirt beim Erkalten; durch

Glühen wird es unvollständig zersetzt, sofern viel Quecksilberoxyd zurückgehalten wird; aber beim Glühen mit kohlens. Natron entweicht alles Quecksilber. — b. *Zweifach.* — Gelb, in Wasser löslich, daraus nicht durch Weingeist fällbar. BERZELIUS.

Quecksilber und Chrom.

A. *Chrom-Amalgam.* — Aus Kalium- oder Natriumamalgam und conc. wässrigem salzs. Chromoxyd. Giebt durch Schütteln mit reinem Wasser und Luft nach kurzer Zeit Wasserstoffhyperoxyd; verdünnte Schwefelsäure befördert die Wirkung. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 112, 445; *J. B.* 1861, 95). S. auch Natriumamalgam (III, 857).

B. *Chromsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Basisch.* — Man fällt salpeters. Quecksilberoxydul durch chroms. Kali. Gegenwart salpetriger Säure verhindert die Fällung durch Umwandlung der Chromsäure in Chromoxyd. Auch zersetzt sich bei überschüssiger Salpetersäure ein Theil der Chromsäure mit Quecksilberoxydul in salpeters. Chromoxyd und Quecksilberoxyd, und die Flüssigkeit wird amethystfarben, doch fällt dann bei weiterem Zusatz von salpeters. Quecksilberoxydul alles Chrom als chroms. Quecksilberoxydul nieder. VAUQUELIN. MARX (*Schw.* 66, 107). Lebhaft rothes Pulver zwischen ziegel- und scharlachroth. Schwärzt sich am Lichte. — Es zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoff, Quecksilber und Chromoxyd. VAUQUELIN, GODON DE ST. MENIN (*A. Gehl.* 5, 598). Es wird durch Ammoniak in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches neben Quecksilberoxydul ungefähr die Hälfte des Chroms als Chromoxyd hält, durch Salzsäure in Kalomel und Chromsäure zersetzt. Löst sich wenig in Salpetersäure, HAYES, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem, zum Theil als Oxydsalz. H. ROSE (*Pogg.* 53, 124). Es löst sich etwas in wässrigem Salmiak und in salpeters. Ammoniak. BRETT.

			GODON.	GMELIN.
16 Hg	3200	81,44	80,0	79,86
17 O	272	6,92		6,51
3 Cr^2O^3	457,2	11,64	12,6	12,32
$4Hg^2O,3CrO^3$	3929,2	100,00		98,69

Bei beiden Analysen wurde das Salz durch Destillation zersetzt; bei GMELIN's wurde der Sauerstoff gemessen; der Verlust rührte von kleinen Mengen Wasser und Salpetersäure her.

b. *Neutrales.* — Der Niederschlag a verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in ein krystallisches Pulver, welches aus dem normalen Salze besteht. Dieses entsteht auch, wenn man die Verbindung $2K^2.O^2.CrO^2,3Hg(CN)^2$ (als große blättrige hellgelbe Krystalle aus einer Lösung gleicher Atome von neutralem chroms. Kali und Cyanquecksilber erhalten) mit Quecksilberchlorid oder salpeters. Quecksilberoxyd vermischt und gerade so viel Salpetersäure zusetzt, als hinreicht um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Beim Erkalten der fast zum Kochen erhitzten Lösung scheidet sich das Salz als Krystallpulver aus. — Salzsäure fällt den ganzen Quecksilbergehalt aus der Lösung des Salzes in Salpetersäure; Kali und Ammoniak erzeugen darin schwarze Niederschläge. DARBY (*Ann. Pharm.* 65, 204; *J. B.* 1847 u. 1848, 417).

			DARBY (Mittel).
Hg^2O	416	80,59	
CrO^3	100,2	19,41	19,4
$Hg^2.O^2.CrO^2$	516,2	100,00	

C. *Chromsaures Quecksilberoxyd.* — Neutrales chroms. Kali giebt mit salpeters. Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid (nicht mit Bromquecksilber, CAILLOT) einen Niederschlag von der Farbe des basischen Oxydulsalzes, und die Flüssigkeit hält dichroms. Kali. Er löst sich in einem Ueberschuß des salpeters. Quecksilberoxyds und besonders des Quecksilberchlorids mit gelber Farbe. GMELIN.

a. *Basisch.* — *α.* $4HgO,CrO^3$. — Man kocht längere Zeit rothes Quecksilberoxyd mit wässrigem dichroms. Kali. — Bald glänzend rothviolet, bald matt und dunkelziegelroth. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 365).

			MILLON.	
			Rothviolett.	Braun.
4 Hg	800	82,97	83,05	83,83
CrO^3,O^4	164,2	17,13		
$4HgO,CrO^3$	964,2	100,00		

β. $7HgO,2CrO^3$. — 1. Man kocht den Niederschlag, welchen kohlens. Natron in der stark verdünnten Mutterlauge von b erzeugt, mit Natron. $4(2HgO,CrO^3) + 2Na^2O = 7HgO,2CrO^3 + HgO + 2Na^2.O^2.CrO^2$. Die letzteren Antheile des durch kohlens. Natron hervorgebrachten Niederschlags halten Chromoxyd (wenn die Chromsäure Chromoxyd hält); daher versetzt man mit kohlens. Natron nur so lange der Niederschlag rein gelb ist. Nach der Behandlung mit Natron wird die Verbindung zur Reinigung von beigemengtem Quecksilberoxyd und Chromoxyd mit mäßig conc. Salpetersäure behandelt, worin sie selbst beim Kochen fast völlig unlöslich ist. — 2. Man kocht frisch gefälltes Quecksilberoxyd längere Zeit mit der conc. Lösung von dichroms. Kali, wodurch es sich unter gleichzeitiger Bildung von neutralem chroms. Kali in ein ziegelrothes Pulver verwandelt. Letzteres hält immer sehr hartnäckig neutrales chroms. Kali zurück. Behandelt man es nach öfterem Decantiren mit erwärmter, mäßig starker Salpetersäure, so löst es sich theilweise unter Hinterlassung von *β*. Das ziegelrothe Pulver scheint keine constante Zusammensetzung zu haben. Vergl. *γ*. — Amorphes, schweres gelbes Pulver mit einem Stich ins Orange; nur frisch gefällt, und wenn es bei der Bereitung mit Natronlauge nicht gekocht wurde, löst es sich rasch in conc. Salpetersäure beim Erwärmen. Conc. Schwefelsäure verwandelt langsam und erst in der Hitze in schwefels. Quecksilberoxyd, Salzsäure löst leicht. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 106, 247; *J. B.* 1858, 202).

			GEUTHER.	
			(1)	(2)
7 HgO	1512	88,29		
2 CrO^3	200,4	11,71	11,89	11,83
$7HgO,2CrO^3$	1712,4	100,00		

γ. $3HgO,CrO^3$. — 1. Man gießt wässriges salpeters. Quecksilberoxyd in eine Lösung von dichroms. Kali. MILLON. — 2. Man kocht gelbes Quecksilberoxyd mit der Lösung von dichroms. Kali. MILLON. — 3. Man kocht das neutrale Salz mit Wasser. GEUTHER. — 4. Die kalte Lösung von b in conc. Salpetersäure giebt in kaltes Wasser gegossen einen anfangs gelben, dann schön cochenillroth werdenden Niederschlag. GEUTHER. — Nach (1) und (2) amorph, sehr dunkel ziegelroth. MILLON.

			MILLON.		GEUTHER.	
			(1)	(2)	(3)	(4)
3 Hg	600	80,19	78,83	80,00		
3 O	48	6,41				
CrO^3	100,2	13,40		13,28	13,93	13,34
$3HgO,CrO^3$	748,2	100,00				

δ. $2HgO,CrO^3$. — Versetzt man die stark verdünnte Mutterlauge von b in Antheilen mit kohlens. Natron, so lange sie noch sauer bleibt, so hält der erste Theil des Niederschlages hauptsächlich *γ*. Die folgenden Antheile sind heller, schön orange und halten wesentlich Salz *δ* (gef. 20,8; Rechn. 18,83 Proc. CrO^3). Bildet beim Kochen mit verdünntem Natron das

gelbe Salz β, nicht aber chroms. Natron und Quecksilberoxyd. Löst sich in Salz- und Salpetersäure. GEUTHER.

b. *Neutrales.* — Gelbes und rothes Quecksilberoxyd lösen sich in siedender wässriger Chromsäure und erzeugen beim Erkalten Krystalle. MILLON. — Man kocht etwa gleiche Theile trockne Chromsäure und gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser, dampft langsam ab, bis das gelbe Oxyd in rothe Krystalle verwandelt ist, gießt die Mutterlauge ab und läßt auf Fließpapier abtropfen. GEUTHER. — Ziemlich große, dunkelgranatrothe, rhombische Prismen. Wird beim Erwärmen etwas dunkler, der trocknen Chromsäure ähnlich, verliert aber selbst bei 135° nicht an Gewicht. Verliert beim Glühen Quecksilber und Sauerstoff und läßt 24,35 Proc. Chromoxyd (Rechn. 24,1). — Wasser zersetzt schon in der Kälte, in der Hitze unter Bildung von a, γ. Salzsäure löst leicht und vollständig; aus der Lösung scheidet Natron gelbes Oxyd. Conc. Salpetersäure verwandelt das Salz in der Kälte, indem ein großer Theil gelöst wird, in a, β; mäßig conc. Salpetersäure, so wie verdünnte Schwefelsäure wirken ebenso, nur bleibt mehr Salz a, β ungelöst. GEUTHER.

D. *Chroms. Quecksilberoxyd mit Quecksilbersulfid.* $2(Hg.O^2.CrO^2),HgS$. — 1. Chromsäure und chroms. Alkalien erzeugen in der Lösung des frisch gefällten Schwefelquecksilbers in essigs. Quecksilberoxyd einen ockerfarbenen Niederschlag. — 2. Man digerirt 3 bis 4 Stunden frisch gefälltes Quecksilbersulfid mit der überschüssigen Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Chromsäure, wäscht, um Zersetzung zu vermeiden, nicht zu lange aus und trocknet bei nicht über 30°. — Explodirt beim Reiben, Schlagen und Erhitzen äußerst heftig. 1 cg desselben in dem Platinlöffel über der Weingeistflamme erhitzt detonirt mit dem Knall eines Pistolenschusses. — Wird von schwächeren Säuren nicht angegriffen; Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure zersetzen unter Freiwerden der Chromsäure und Bildung weißer Verbindungen. Alkalilösungen färben orange und schwärzen allmählich, Ammoniak bildet schnell ein schwarzes Pulver. PALM (*Ruß. Pharm. Zeitschr.* 1862, Juli u. Aug.; *Chem. Centr.* 1863, 121, 175).

E. *Chromsaures Oxydimercuriammoniumoxyd.* — Man digerirt Salz F längere Zeit mit Ammoniak und wäscht das gebildete, hell citrongelbe, sehr feine und schwere Pulver mit heißem Wasser $[NH^2(Hg.O.Hg)]^2.O^2.CrO^2$, $4HgO,3CrO^3 + 6NH^3 + H^2O = 2[NH^2(Hg.O.Hg)]^2.O^2.CrO^2 + 2(NH^4)^2.O^2.CrO^2$. — Liefert in der Röhre erhitzt ein gelbrothes Sublimat und Quecksilber; salpetrige Säure ist in geringerem Grade wie bei F zu beobachten. Verglimmt an der Luft erhitzt mit lebhaftem Funkensprühen. — Wird von Kali nicht zersetzt; verhält sich übrigens wie F. HIRZEL (*Einwirk. des Quecksilberoxyds auf Ammoniak*, Leipzig 1852, 32; *J. B.* 1852, 421).

			HIRZEL (Mittel).
4 Hg	800	81,62	81,38
$N^2H^4O^3$	80	8,16	
CrO^3	100,2	10,22	10,72
$[NH^2(Hg.O.Hg)]^2.O^2.CrO^2$	980,2	100,00	

F. *Chromsaures Oxydimercuriammoniumoxyd mit chroms. Quecksilberoxyd.* — Kaltes wässriges dichroms. Ammoniumoxyd wirkt scheinbar nicht auf gelbes Quecksilberoxyd, beim Kochen wird die Flüssigkeit heller und hält neutrales chroms. Ammoniumoxyd, das Oxyd färbt sich orangeroth. Wiederholt mit dichroms. Ammoniak gekocht, jedesmal getrocknet und

zerrieben, zuletzt sehr lange gewaschen, stellt die unlösliche Verbindung ein schweres, schön orangerothes, etwas sandiges Pulver dar. $8HgO + 3(NH^4)^2.O^2.Cr^2O^5 = [NH^2(Hg.O.Hg)]^2O,4HgO,4CrO^3 + 2(NH^4)^2.O^2.CrO^2 + 2H^2O$. — Färbt sich beim Erhitzen im Rohr zuerst dunkler, zersetzt sich dann plötzlich mit schwacher Explosion, bei Luftzutritt mit lebhaftem Funkensprühen. Bei der weiteren Zersetzung entwickeln sich viel salpetrige Dämpfe, ein gelbes Sublimat und Quecksilber, während schön grünes Chromoxyd bleibt. — Kali färbt das Salz beim Kochen heller und nimmt, ohne eine Spur von Ammoniak zu entwickeln, etwas Chromsäure auf. Ammoniak verwandelt in die citrongelbe Verbindung E. Jodkalium und Schwefelkalium machen beim Kochen allen Stickstoff als Ammoniak frei. Conc. Salpetersäure zersetzt ohne zu lösen. Salzsäure löst leicht und vollständig mit rein rothgelber Farbe. HIRZEL.

			HIRZEL.
8 Hg	1600	74,60	74,30
$N^2H^4O^7$	144	6,71	
4 CrO^3	400,8	18,69	19,27
$[NH^2(Hg.O.Hg)]^2O,4HgO,4CrO^3$	2144,8	100,00	

Da die Formel des *dichroms. Oxydimercuriammoniumoxyds* 74,1 Proc. Hg, 18,4 CrO^3, die Formel $2HgO,CrO^3$ 75,16 Proc. Hg, 18,83 CrO^3 erfordert, so wird die allgemeine Formel m At. $[NH^2(Hg.O.Hg)]^2.O^2.Cr^2O^5$ + n At. $2HgO,CrO^3$, wo m oder n auch = o sein können, und nicht nur die von HIRZEL gewählte Combination (m = 1, n = 2) den gefundenen Werthen entsprechen. Gegen n = o spricht nun, daß die Verbindung Stickstoff hält, gegen m = o, daß bei ihrer Bildung gleichzeitig neutrales chroms. Ammoniumoxyd entsteht, aber jede andere Combination ist möglich. S. M. J.

G. *Quecksilberchlorid mit dichromsaurem Ammoniumoxyd.* — a. $(NH^4)^2.O^2.Cr^2O^5,HgCl^2$. — Durch Lösen von gleichen At. dichroms. Ammoniumoxyd und Quecksilberchlorid in Wasser und Eindampfen erhält man tiefrothe Krystalle. DARBY. — Aus etwa gleichen Theilen dichroms. Ammoniumoxyd und Quecksilberchlorid, in ziemlich viel Wasser gelöst, krystallirt zuerst überschüssiges Quecksilberchlorid. Dampft man die abgegossene Flüssigkeit nur so weit ein, daß sich wenige Krystalle abscheiden, so erhält man schöne, große, prächtig rothe, 6-seitige Prismen von a, mit Fließpapier, dann neben Vitriolöl zu trocknen. Bei weiterem Eindampfen giebt die Mutterlauge noch Krystalle von demselben Salz, hierauf Krystalle von b. RICHMOND u. ABEL (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 199; *J. B.* 1850, 312). Monoklinische Krystalle der Combination 0P, $\infty P\infty$, $^1/_2P\infty$, $-^1/_2P\infty$, $P\grave{\infty}$, $^1/_2P\grave{\infty}$, ∞P, $\infty P\grave{2}$, P, $^1/_2P$. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) = 76°42'; $0P : \infty P$ = 93°41'; $0P : P\grave{\infty}$ = 117°6'; $0P : {^1/_2}P\grave{\infty}$ = 135°38'. Die Krystalle spaltbar nach 0P und $-^1/_2P\infty$. ZEPHAROWICH (*Wien. Akad. Ber.* 39, 17; *J. B.* 1860, 162). — b. $3(NH^4)^2.O^2.Cr^2O^5,HgCl^2$. — Darstellung s. a. — Krystalle, denen von a ähnlich, aber mehr nadelförmig. RICHMOND u. ABEL.

a.			RICHMOND u. ABEL. (Mittel).	b.			RICHMOND u. ABEL. (Mittel).
Hg	200	36,92	36,35	Hg	200	19,44	18,91
2 CrO^3	200,4	37,04	38,05	6 CrO^3	601,2	58,47	59,48
10 H	10	1,85	1,85	$3(NH^4)^2O$	156	15,18	
$N^2O^2Cl^2$	131	24,19		2Cl	71	6,91	
$(NH^4)^2.O^2.Cr^2O^5,HgCl^2,H^2O$	541,4	100,00		$3(NH^4)^2.O^2.Cr^2O^5,HgCl^2$	1028,2	100,00	

Im a fand DARBY 40,3 CrO^3, nach RICHMOND u. ABEL, weil sein Salz überschüssiges Quecksilberchlorid hielt. Dann aber mußte die Chrombestimmung zu niedrig, statt zu hoch ausfallen. Vielleicht war Salz b beigemengt. S. M. J.

H. *Quecksilberchlorid mit Chromchlorid-Ammoniak. Tetrammin-kromklorid-Quicksilfverklorid.* CLEVE. — Durch freiwilliges Verdunsten des wässrigen Gemisches beider Salzlösungen erhält man dünne rosafarbene Tafeln. CLEVE (*Oefvers. of K. Vet. Akad. Förh.* 1861, 163; *J. B.* 1862, 150. — *Sv. Vet. Akad. Handl.* 6, No. 4).

			CLEVE (Mittel).
2 Cr	104	4,92	4,92
6 Hg	1200	56,74	56,64
18 Cl	639	30,21	30,16
8 NH^3	136	6,43	
2 H^2O	36	1,70	
$8NH^3,Cr^2Cl^6,6HgCl^2,2H^2O$	2115	100,00	

I. *Chromsaures Kali mit Quecksilberchlorid.* — 1. Beim Vermischen einer Lösung von neutralem chroms. Kali mit Quecksilberchlorid entsteht ein ziegelrother Niederschlag von chroms. Quecksilberoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Eindampfen kleine hellrothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser mit gelber Farbe lösen. — 2. Beim Vermischen gleicher Atome von chroms. Kali und Quecksilberchlorid oder von 2 At. des ersten und 1 At. des lezteren Salzes und Zusatz von so viel Salzsäure, daß der beim Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. DARBY.

			DARBY (Mittel).
K^2O	94	12,78	12,70
CrO^3	100,2	13,61	13,35
2 Hg	400	54,33	51,20
2 Cl	142	19,28	21,20
$K^2.O^2.CrO^2,2HgCl^2$	736,2	100,00	98,45

K. *Dichromsaures Kali mit Quecksilberchlorid.* — Aus gleichen At. dichroms. Kali und Quecksilberchlorid erhält man beim Eindampfen schöne, rothe, orthorhombische Krystalle des wasserfreien Salzes. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 388). DARBY. — Combination $\infty P, P, 0P$. — $P = 94°50', 122°2'$ (Polkanten), $112°40'$ (Mittelkante); $\infty P : \infty P = 108°47'$. HAHN (*Arch. Pharm.* [2] 99, 147). Beim Erwärmen entweicht das Quecksilberchlorid, gleichzeitig bildet sich stets etwas Chromoxyd. Aether zieht constant 47,5 Proc. Quecksilberchlorid (Rechn. 47,93) aus, ohne die Form der Krystalle zu zerstören. Absoluter Weingeist wirkt ähnlich. MILLON.

			MILLON.	DARBY.
K^2O	94	16,63		
2 CrO^3	200,4	35,44		34,55
Hg	200	35,37 }	47,5	36,60
2 Cl	71	12,56 }		14,80
$K^2.O^2.Cr^2O^5,HgCl^2$	565,4	100,00		

Quecksilber und Mangan.

A. *Mangan-Amalgam.* — Natriumamalgam, mit einer conc. Lösung des Manganchlorürs übergossen, nimmt unter Wasserstoffentwicklung viel Mangan auf, und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse von höckriger schwärzlicher Oberfläche.

Durch Fließpapier von der wässrigen Flüssigkeit befreit und an der Luft erhitzt, läuft es mit den Farben des Stahls an, wird unter Verdampfen von Quecksilber zu einem steifen Teige und läßt endlich braunes Manganoxydoxydul. Unter Wasser entwickelt das Amalgam Wasserstoff, noch mehr unter säurehaltigem; berührt man es dann mit einem Platindraht, so wird die Gasentwicklung stürmisch. Böttger (*J. pr. Chem.* 12, 350). Unter conc. schwefels. Manganoxydul entwickelt das Natriumamalgam Wasserstoff unter Abscheidung des Manganoxyduls. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 283). Mit reinem und besonders mit säurehaltigem Wasser und Luft geschüttelt liefert es Wasserstoffhyperoxyd. Schönbein (*Pogg.* 112, 445; *J. B.* 1861, 95).

Uebermangans. Kali fällt nicht die Aetzsublimatlösung. Fromherz.

B. *Mangan-Quecksilberbromid.* — Hellrothe Säulen, auch in ziemlich trockner Luft schnell feucht werdend. v. Bonsdorff.

C. *Mangan-Quecksilberchlorid.* — Wässriges Manganchlorür mit Quecksilberchlorid gesättigt, läßt beim Verdunsten über Vitriolöl zuerst Quecksilberchlorid anschießen und giebt dann große, durchsichtige, hellrothe, gerade rhombische Säulen. Es sind Combinationen von ∞P mit $P\breve{\infty}$. — $\infty P : \infty P$ = ungefähr 114°; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ (oben) = 86½ bis 70°. In der Zone der Hauptaxe noch unbestimmbare Flächen. Die Krystalle verwittern neben Vitriolöl, halten sich an ziemlich trockner Luft und zerfließen schnell an feuchter. v. Bonsdorff.

			Bonsdorff.
$MnCl^2$	126	28,87	26,15
$HgCl^2$	271	57,78	57,60
4 H^2O	72	15,35	16,25
$MnCl^2,HgCl^2,4H^2O$	469	100,00	100,00

Quecksilber und Arsen.

A. *Arsen-Amalgam.* — Erhitzt man gepulvertes Arsen mit Quecksilber unter Umrühren, so erhält man eine graue Verbindung von 5 Th. Quecksilber und 1 Arsen. Bergman. — Dranty (*J. Chim. med.* 12, 650) sublimirt in einer Röhre ein inniges Gemenge von Quecksilberoxyd, arseniger Säure und Kohle. Hierbei erhält man aber nach Lassaigne (*ebendas.*) kein Amalgam, sondern ein Gemenge von Quecksilber, Arsen und arseniger Säure. — Natriumamalgam, mit befeuchteter arseniger Säure in Berührung, erhitzt sich sogleich und scheidet Arsen als ein schwarzbraunes Häutchen ab, nimmt aber nichts davon auf. Böttger.

B. *Arsenigsaures Quecksilberoxydul.* — Wässrige arsenige Säure und arsenigs. Kali geben mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — Ist das arsenigs. Kali durch Zersetzung des arsenigs. Baryts mit schwefels. Kali erhalten, so giebt es mit salpeters. Quecksilberoxydul einen bleibend weißen Niederschlag; aber wässriges Kali, kochend mit arseniger Säure gesättigt und durch Erkälten von ihrem Ueberschusse befreit, giebt einen weißen Niederschlag, welcher aber bald grau und beim Erwärmen schwarz wird. Simon (*Pogg.* 40, 442). Sollte letzteres arsenigs. Kali noch kohlens. enthalten? Gmelin. — Dasselbe Salz erhält man durch Digestion des Quecksilbers mit wässriger Arsensäure. Berzelius.

C. *Arsenigsaures Quecksilberoxyd.* — Arsenige Säure fällt aus salpeters. Quecksilberoxyd ein weißes Pulver, welches in arsenigs. Kali mit bräunlicher Farbe, so wie in Salpetersäure löslich ist.

D. *Arsensaures Quecksilberoxydul.* — a. *⅔-gesättigt.* — 1. Salpeters. Quecksilberoxydul in conc. Arsensäure getröpfelt giebt einen weißen Niederschlag, der sich anfangs in der überschüssigen Arsensäure wieder löst, aber bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung bleibend wird. Er bleibt beim Waschen weiß, wird aber beim Trocknen roth. — 2. Fügt man Arsensäure oder arsens. Natron zur Quecksilberlösung, so wird zuerst eine

weiße Verbindung des arsens. Quecksilberoxyduls mit salpeters. Quecksilberoxydul gefällt, welche aber, besonders schnell in der Wärme, durch Gelb, Orange und Roth in das purpurrothe reine arsens. Quecksilberoxydul übergeht. — Löst man das (nach 1 oder 2) erhaltene Salz in warmer Salpetersäure, und stumpft diese allmählich mit Ammoniak ab, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bei fortgesetztem Erwärmen roth wird. SIMON. — Bald braunroth, bald purpurroth, aus feinen Nadeln bestehend. Entwickelt nach dem Trocknen bei 100°, bei stärkerem Erhitzen etwas Krystallwasser, giebt dann Quecksilber und läßt gelbes arsens. Quecksilberoxyd, welches bei stärkerem Erhitzen in Quecksilber, arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt. — Giebt mit kalter conc. Salzsäure sich lösende Arsensäure und Kalomel, welches beim Kochen in Quecksilber und sich lösendes Quecksilberchlorid zerfällt. Wird beim Kochen mit Salpetersäure in arsens. Quecksilberoxyd verwandelt; löst sich in kalter unverändert, daraus durch Ammoniak fällbar. Löst sich sehr wenig in wässrigem salpeters. Ammoniumoxyd, aus dem es sich beim Verdunsten schön roth und krystallisch ausscheidet. Löst sich durchaus nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. SIMON (*Pogg.* 41, 424).

	Trocken.		SIMON.
2 Hg^2O	832	78,34	80,1
As^2O^5	230	21,66	19,9
$2Hg^2O,As^2O^5$	1062	100,00	100,0

	Krystallisirt.		SIMON.
2 Hg^2O	832	75,77	77,25
As^2O^5	230	20,95	19,20
2 H^2O	36	3,28	
$(Hg^2)^2H^2.O^6.(AsO)^2,H^2O$	1098	100,00	

b. $Hg^2.O^2.(AsO^2)^2$. — Man kocht Quecksilberoxydul oder Salz a mit wässriger Arsensäure zur Trockne ein, zerreibt die weiße Masse nach dem Erkalten mit Wasser, wäscht das Pulver und trocknet es im Wasserbade, wodurch es alles Wasser verliert. — Weiß, nicht krystallisch. — Verwandelt sich beim Glühen unter Entwicklung von Quecksilber in arsens. Quecksilberoxyd, welches sich dann weiter zersetzt. Wird durch behutsamen Zusatz von Kalilauge in a verwandelt. Verhält sich gegen Salzsäure und kochende Salpetersäure wie a. Löst sich schwieriger als dieses in kalter Salpetersäure und wird daraus in der Wärme bei allmählichem Zusatz von Ammoniak als a gefällt. Löst sich nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. SIMON.

			SIMON.
Hg^2O	416	64,4	62,66
As^2O^5	230	35,6	37,34
$Hg^2.O^2.(AsO^2)^2$	646	100,0	100,00

E. *Arsensaures Quecksilberoxyd.* — Arsensäure erzeugt mit salpeters. Quecksilberoxyd, arsens. Natron mit Quecksilberchloridlösung einen gelben, in Arsensäure und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — Auch durch Erhitzen von Quecksilber mit trockner Arsensäure erhält man unter Entwicklung arseniger Säure gelbes arsens. Quecksilberoxyd. BERGMAN.

F. *Dreifach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfür?* — $2Hg^2S,As^2S^3$. — Durch Fällung des salpeters. Quecksilberoxyduls mit der gesättigten Lösung des Operments in wässrigem Schwefelnatrium. — Schwarzer Niederschlag. Entwickelt beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber und sublimirt dann als G, a. BERZELIUS.

G. *Dreifach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfid.* — a. $2HgS,As^2S^3$. — Durch Sublimation von F. Dunkelgefärbt, fast schwarz; glänzend, undurchsichtig, von dunkelrothem Pulver. BERZELIUS. — b. HgS,As^2S^3. — Durch Fällung des Quecksilberchlorids. Die Sublimatlösung darf nicht vorwalten, sonst färbt sie den Niederschlag

unter Zersetzung weiß. — Pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen dunkelbraun und von dunkelgelbem Pulver. Schmilzt in der Hitze und sublimirt unzersetzt zu einer durchscheinenden, gelblichen, metallglänzenden Masse, die ebenfalls ein gelbes Pulver giebt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 149).

H. *Fünffach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfür.* — $2Hg^2S,As^2S^5$. — Durch Fällen eines Quecksilberoxydulsalzes. Der schwarze Niederschlag entbindet beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber und sublimirt dann als I.

I. *Fünffach-Schwefelarsen-Quecksilbersulfid.* — $2HgS,As^2S^5$. — 1. Man sublimirt H. — 2. Sowohl das $^2/_3$-, als das $^1/_3$-gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium giebt mit Quecksilberoxydsalzen einen dunkelgelben Niederschlag, der unzersetzt sublimirbar ist. Das Sublimat ist schwarz, glänzend und giebt ein schmutzigrothes Pulver. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 29).

K. *Chlorarsenquecksilber.* — a. $AsHg^3Cl^3$. — Der Niederschlag, welchen Arsenwasserstoffgas in Quecksilberchloridlösung hervorbringt. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet. — Braungelb. Giebt beim Erhitzen in einer Glasröhre ohne alle Gasentwicklung Arsen und Kalomel und ein gelbrothweißes Sublimat, welches vielleicht die unzersetzte Verbindung ist. Färbt sich nach dem Auswaschen unter viel Wasser aufbewahrt schwarz und verwandelt sich endlich in Quecksilberkugeln, während das Wasser Salzsäure und arsenige Säure hält. $2AsHg^2Cl,HgCl^2 + 3H^2O = 6Hg + As^2O^3 + 6HCl$. Man muß daher beim Durchleiten des Arsenwasserstoffgases durch das Quecksilberchlorid einen Theil desselben ungefällt lassen; hierdurch wird der Niederschlag vor der Zersetzung geschützt. — Verwandelt sich unter schwach erwärmter Salpetersäure in Kalomel. H. ROSE (*Pogg.* 51, 423).

			H. ROSE.
3 Hg	600	76,77	76,80
As	75	9,60	
3 Cl	106,5	13,63	13,43
$AsHg^2Cl,HgCl^2$	781,5	100,00	

b. $AsHg^2Cl^2$? — Schon BERZELIUS (*Schw.* 21, 339) erhielt beim Erhitzen von Arsen mit Kalomel neben etwas Dreifach-Chlorarsen ein braunrothes, zum Theil durchsichtiges Sublimat, von gelbem Pulver; Quecksilber, Arsen und Chlor haltend. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 1 Th. Arsen und 3 Kalomel in einem Kolben im Sandbade, bis sich das Meiste sublimirt hat. Auf dem Boden bleibt eine harte rothgelbe Masse mit Quecksilberkügelchen; das Sublimat besteht aus dreierlei Stoffen: Auf einer gelben oder rothgelben, harten, dichten Masse von veränderlicher Zusammensetzung sitzen kleine undurchsichtige braune, dendritische Krystalle der folgenden Verbindung c und größere hyacinthrothe Krystalle b. — Das rothgelbe Pulver dieser Verbindung schwärzt sich sehr langsam im Sonnenlichte. Beim Erhitzen verflüchtigt sich b zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Quecksilber, Arsen und Chlorarsen. $3AsHg^2Cl^2 = 6Hg + As + 2AsCl^3$. Unter Wasser, besonders unter kochendem, wird b völlig zu Quecksilber, Arsen und sich lösender arseniger Säure und Salzsäure. $3AsHg^2Cl^2 + 3H^2O = 6Hg + As + As^2O^3 + 6HCl$. Hält 68 bis 75 Proc. Quecksilber, 12 bis 14 Proc. Chlor (Rechn. 73, 26 u. 13). Wahrscheinlich waren daher der Verbindung wechselnde Mengen von c beigemengt. CAPITAINE. — Auch Aetzsublimat liefert beim Erhitzen mit Arsen ein braunrothes Sublimat, daneben viel Chlorarsen. CAPITAINE.

c. $AsHgCl$. — Wird neben b in undurchsichtigen braunen, dendritischen Krystallen sublimirt erhalten. — Das gelbe Pulver dieser Verbindung färbt sich im Sonnenlichte, auch wenn es sich in einem trocknen luftleeren

Raume befindet, in einigen Augenblicken grünlich, dann immer dunkler und endlich schwarz. Beim Erhitzen verhält sich die Verbindung wie b, indem sie sich nur einem Theil nach in Quecksilber, Arsen und Chlorarsen zersetzt. $3AsHgCl = 3Hg + 2As + AsCl^3$. Auch zersetzt sie sich unter Wasser wie b. $6AsHgCl + 3H^2O = 6Hg + 4As + As^2O^3 + 6HCl$. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 559; *J. pr. Chem.* 18, 422).

			CAPITAINE.	
Hg	200	64,43	64,11 bis	65,18
As	75	24,16	23,50	22,93
Cl	35,5	11,41	11,76	11,89
AsHgCl	310,5	100,00	99,37	100,00

L. *Salpeter- und arsensaures Quecksilberoxydul.* — 1. Schichtet man über eine Lösung des $^2/_3$-gesättigt-arsens. Quecksilberoxyduls in ziemlich starker Salpetersäure ein gleiches Volum Wasser und hierüber wässriges Ammoniak, so setzt sich bei längerem ruhigen Hinstellen das Doppelsalz in weißen Warzen und Nadeln ab. Bei zu raschem Mischen mengt sich viel graues Pulver, sowie rothes $^2/_3$-gesättigt-arsens. Quecksilberoxydul bei. — 2. Fügt man zu der salpeters. Lösung des $^2/_3$-gesättigt-arsens. Quecksilberoxyduls in der Wärme unter Schütteln allmählich so viel Ammoniak, daß eben das $^2/_3$-gesättigt-arsens. Oxydul niederfallen will, so erhält man beim Erkalten die Verbindung in Warzen, aber nicht in Nadeln. — 3. Beim Fällen des salpeters. Quecksilberoxyduls durch sehr wenig Arsensäure erhält man die Verbindung als weißes Pulver. Bei zu viel Arsensäure wird der Niederschlag gelb oder orange. — Gelblichweiß, warzenförmig oder nadelförmig. — Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl salpetrige Säure. Aus seiner Lösung in Salpetersäure fällt Ammoniak, im richtigen Verhältnisse zugefügt, $^2/_3$-gesättigt-arsens. Quecksilberoxydul. — Hält 80,24 Proc. Hg^2O, 13,34 As^2O^5. SIMON (*Pogg.* 41, 424). Folglich wohl mit der phosphors. Verbindung (III, 819) analog zusammengesetzt: $(Hg^2)^3.O^6.(AsO)^2,Hg^2.O^2.(NO^2)^2,2H^2O$ (Rechn. 81,65 Proc. Hg^2O u. 11,29 As^2O^5). S. M. J.

Quecksilber und Antimon.

A. *Antimon-Amalgam.* — Quecksilber wirkt in der Kälte nicht auf Antimon (durchdringt es auch nicht, NICKLES); es vereinigt sich mit ihm, wenn man 3 Th. erhitztes Quecksilber zu 1 geschmolzenem Antimon gießt und die Masse einige Minuten durcheinander reibt. Das Amalgam ist weich und verliert bei längerem Reiben an der Luft oder beim Schütteln mit Wasser sein Antimon als schwarzes Pulver. WALLERIUS (*Dessen physische Chemie* 2, 1, 84). Man kann auch 2 Th. Antimon mit wenig Salzsäure und 1 Th. Quecksilber verreiben. RUDOLFI (*Ebendas.* 85). — Bringt man Natriumamalgam unter eine gesättigte Brechweinsteinlösung, so wird unter Entwicklung von eigenthümlich riechendem und mit blendend weißer Flamme verbrennenden [Antimon-?] Wasserstoff, das Antimon in schwarzgrauen metallglänzenden Schuppen ausgeschieden, ohne sich mit dem Quecksilber zu vereinigen. BÖTTGER.

B. *Antimonsaures Quecksilberoxydul.* — Antimons. Kali giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul einen pomeranzengelben, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. Das salpeters. Quecksilberoxydul dient daher zur quantitativen Bestimmung der an Alkalien gebundenen Antimonsäure, wie zu der der Wolframsäure (III, 867). BERZELIUS.

C. *Antimonsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Beim Erhitzen von 1 Th. Antimon mit 8 Quecksilberoxyd erhält man unter Erglühen der Masse und unter Ueberdestilliren von Quecksilber dieses Salz als ein dunkelolivengrünes Pulver, welches

mäßige Glühhitze aushält, sich beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoff, verdampfendes Quecksilber und zurückbleibende Antimon-, dann antimonige Säure zersetzt, und welches von Alkalien und den meisten Säuren fast gar nicht, von Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wird. Die kleine Menge, welche sich in kochender Salzsäure löst, wird durch Ammoniak hellgrün gefällt. — 2. Wässriges antimons. Kali giebt mit Quecksilberoxydsalzen einen pomeranzengelben Niederschlag. Berzelius.

D. *Fünffach-Schwefelantimon-Quecksilbersulfür.* — $(Hg^2)^3.S^6.(SbS)^2$. — Das Schlippe'sche Salz giebt mit Quecksilberoxydulsalzen bei jedem Verhältnisse einen schwarzen Niederschlag. Rammelsberg.

E. *Fünffach-Schwefelantimon-Quecksilbersulfid.* — $Hg^3.S^6.(SbS)^2$. — Man fügt zu der Lösung des Schlippe'schen Salzes allmählich Aetzsublimatlösung, so daß ersteres überschüssig bleibt. — Dunkelpomeranzenfarbener, nach dem Trocknen brauner Niederschlag. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 229).

Fällt man die Lösung des Schlippe'schen Salzes durch einen großen Ueberschuß von Sublimatlösung, oder erhitzt man den Niederschlag E mit derselben, so erhält man den weißen Körper $3HgS,Sb^2S^5,3HgCl^2,3HgO$. — Derselbe entwickelt beim Erhitzen in der Retorte unter dunkler Färbung schweflige Säure, hierauf Quecksilber und Antimonchlorür, und läßt schwarzes Schwefelquecksilber, welches endlich auch sublimirt. $2[3HgS,Sb^2S^5,3HgCl^2,3HgO] = 3SO^2 + 4SbCl^3 + 5Hg + 13HgS$. — Kalilauge schwärzt die weiße Verbindung sogleich, durch Umwandlung in reines Schwefelquecksilber, und nimmt Antimonsäure nebst Chlor auf. Sollte dem Schwefelquecksilber nicht Quecksilberoxyd beigemengt sein? $3HgS,Sb^2S^5,3HgCl^2,3HgO + 4K.O.H = 8HgS + HgO + K.O.SbO^2 + 3KCl + 2H^2O$. Gmelin. — Einfache Säuren wirken wenig auf die weiße Verbindung, Salpetersalzsäure löst sie leicht. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
9 Hg	1800	70,28	70,22
2 Sb	244	9,53	9,60
8 S	256	10,00	9,68
6 Cl	213	8,32	8,99
3 O	48	1,87	1,51
$3HgS,Sb^2S^5,3HgCl^2,3HgO$	2561	100,00	100,00

Quecksilber und Tellur.

A. *Tellur-Amalgam.* — Zinnweiß, körnig. Klaproth, Berzelius.

B. *Tellurigsaures Quecksilberoxydul.* — Dunkelgelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bräunlich färbt und an der Luft in tellurigs. Quecksilberoxyd verwandelt. Berzelius.

C. *Tellurigsaures Quecksilberoxyd.* — Bildet, durch Doppelzersetzung erzeugt, mit der Flüssigkeit eine weiße Milch, aus der es sich nicht absetzt. Berzelius.

D. *Tellursaures Quecksilberoxydul.* — Feingepulvertes krystallisirtes salpeters. Quecksilberoxydul, mit wässrigem neutralem tellurs. Kali übergossen, giebt einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Fällt man salpeters. Quecksilberoxydul durch tellurs. Kali, so ist der Niederschlag anfangs zwar auch gelbbraun, wird aber wegen der freien Säure in der Quecksilberlösung bald blaßgelb, vielleicht zu *zweifach-tellurs.* Quecksilberoxydul. Berzelius.

E. *Tellursaures Quecksilberoxyd.* — Voluminöse weiße Flocken. Berzelius.

F. *Zweifach-Schwefeltellur-Quecksilbersulfür.* — $3Hg^2S,TeS^2$. — Der dunkelbraune Niederschlag verwandelt sich beim Erhitzen unter zischender Entwicklung von Quecksilber in die folgende Verbindung.

G. *Zweifach-Schwefeltellur-Quecksilbersulfid.* — $3HgS,TeS^2$. — Gelbbraun. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Schwefel und sublimirt als dunkelgraues Gemisch von Schwefel- und Tellurquecksilber. Berzelius.

Quecksilber und Wismuth.

Wismuth-Amalgam. — Das Quecksilber verquickt das Wismuth schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller erhält man die Verbindung, wenn man 2 Th. heißes Quecksilber in 1 Th. geschmolzenes Wismuth gießt. Das anfänglich weiche Amalgam wird allmählich krystallisch körnig. — $HgBi^2$ erhält CROOKEWITT (*Specimen chem. de conjunct. chem. metallorum*, Amsterdam, 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 393) durch Eingießen von geschmolzenem Wismuth in erwärmtes Quecksilber und Auspressen des überschüssigen Quecksilbers durch sämisch Leder. Spec. Gew. 10,45 (vergl. unten). Hält 65,72 Proc. Bi (Rechn. 67,53). CROOKEWITT. — Natriumamalgam, mit feuchtem salpeters. Wismuth oder mit salpeters. Wismuthlösung in Berührung, liefert unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von schwarzem pulvrigem Wismuth ein dickes Amalgam. BÖTTGER. — Wenig Wismuth nimmt dem Quecksilber wenig von seiner Flüssigkeit; giebt aber nach LUCAS (*N. Tr.* 10, 1, 195) schon, wenn es 1/5000 beträgt, beim Schütteln an der Luft ein schwarzes Pulver. — Es läßt sich sogar 1 Th. Wismuth, in 1200000 Quecksilber gelöst, durch Zusatz von Kaliumamalgam und Wasser erkennen; hier erhebt sich das Wismuth als schwarzes Pulver und hängt sich an die Wandungen des Gefäßes. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 34, 192). Reines und besonders schwefelsäurehaltiges Wasser mit Wismuthamalgam und Luft zusammengeschüttelt, hält schnell Wasserstoffhyperoxyd. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 112, 445).

Spec. Gew. des Wismuth-Amalgams nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120): HgBi 11,208; $HgBi^2$ 10,693; $HgBi^3$ 10,474; $HgBi^4$ 10,350; $HgBi^5$ 10,240.

Quecksilber und Zink.

A. *Zink-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben von Zinkfeile mit Quecksilber, leicht in der Hitze, noch etwas unter dem Siedpunkte des Quecksilbers, und noch leichter beim Mischen der flüssigen Metalle. Bei der Vereinigung wird Wärme absorbirt, REGNAULD (*Compt. rend.* 51, 779); das Amalgam ist elektropositiver als Zink. DAVY. — Eine Zinkstange, bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage lang zur Hälfte in Quecksilber getaucht, wird nach unten zugespitzt und bedeckt sich vorzüglich am oberen Theil des eingetauchten Endes mit 6-seitigen Tafeln von Amalgam. DANIELL. — Ist Zink mit Quecksilber und verdünnter Säure in Berührung, so wird es mit Quecksilber überzogen, welches dann ins Innere dringt und sämmtliches Zink in Amalgam verwandelt. — Sobald das Zink mit Quecksilber überzogen ist, hört die Wasserstoffentwicklung und Lösung des Zinks auf, aber tritt wieder ein, wenn das Amalgam mit Eisen, Kupfer oder Platin in Berührung gebracht wird, an welche Metalle dann das Quecksilber übertritt. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 238). — Natriumamalgam unter conc. Zinkvitriollösung bildet ein dickflüssiges Zinkamalgam. BÖTTGER.

Gewöhnlich bereitet man das Amalgam, indem man zu geschmolzenem, möglichst abgekühltem Zink Quecksilber in einem feinen Strahl unter beständigem Umrühren hinzugießt. Ohne diese Vorsicht verdampft ein Theil des Quecksilbers, bisweilen unter Herausschleudern der Masse.

a. 1 Th. Zink auf 6 Quecksilber: Zinnweiß, körnig, spröde, schmilzt beim Siedpunkt des Olivenöls, entwickelt aber erst bei stärkerer Hitze Quecksilber. Bei dunklem Glühen decrepitirt es stark, bei stärkerem verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Es hält sich in trockner Luft. Kalte verdünnte Salpetersäure zersetzt es leicht und läßt das Quecksilber so lange unverändert, bis sich zuvor alles Zink gelöst hat. Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure wirken nur langsam. Auch Ammoniak und Salmiak nehmen sehr langsam Zink daraus auf. Das Zinkamalgam fällt aus den neutralen Salzen des Chroms, Urans, Mangans und Eisens das Oxyd, aus denen

des Kobalts, Nickels und Kupfers das Metall, welches sich mit dem Quecksilber vereinigt. DAMOUR (*Ann. Min.* [3] 15, 41; *J. pr. Chem.* 17, 345). — b. 1 Th. Zink auf 4 oder 5 Quecksilber: Amalgam für das Reibzeug der Elektrisirmaschine von HIGGINS u. ADAMS. Spröde, pulverisirbar. — Ein elektrolytisch dargestelltes weißes, krystallisches Amalgam hielt 23,31 Proc. Zink (Rechn. für HgZn = 24,53). Unter starkem Druck steigt der Zinkgehalt desselben auf 44,32 Proc. Spec. Gew. 11,34. JOULE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 281). — c. Hg^2Zn^3. — Wie Wismuthamalgam, $HgBi^2$ (III, 880), dargestellt. Zeigt blaue zinkähnliche Farbe und wird sehr spröde. Spec. Gew. 10,81. Hält 29,37 Proc. Zn (Rechn. 32,75). CROOKEWITT. Nach älteren Beobachtungen schießen aus einem an Quecksilber reicheren Amalgam bei langsamem Erkalten 6-seitige Blättchen an, welche 2 Th. Zink auf 5 Quecksilber (28,6 Proc. Zn) halten. Der flüssig bleibende Theil ist eine Lösung von Zink in viel Quecksilber. — d. $HgZn^2$. — Durch Lösen von Zink in Quecksilber und Auspressen des überschüssigen Quecksilbers. JOULE (*Chem. Gaz.* 1850, 339; *J. B.* 1850, 333). — e. Mit 55,12 Proc. Zink. Elektrolytisch dargestellt. Spec. Gew. 8,935. Weiß, krystallisch. JOULE. — f. Mit 64,9 Proc. Zink. Elektrolytisch dargestellt aus heißer Zinkvitriollösung. Weiß, krystallisch. Spec. Gew. 8,349. JOULE. — g. 1 Th. Quecksilber auf 8 Zink: sehr spröde.

1 Th. Zink in 8000 Quecksilber gelöst läßt sich durch das schwarze Pulver erkennen, welches beim Schütteln mit Luft entsteht. LUCAS. — Das Zinkamalgam entwickelt mit Kalilauge reinen Wasserstoff. BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 193). — Bringt man auf Zinkamalgam wässriges Eisenchlorür und den Krystall eines salpeters. Salzes, so entsteht auf dem Amalgam sogleich ein schwarzer Fleck von reducirtem Eisen, welches allmählich vom Quecksilber aufgenommen wird. Hierzu ist die Gegenwart eines salpeters. Salzes nöthig; dasselbe kann nicht durch chlorsaure oder andere Salze ersetzt werden. RUNGE (*Pogg.* 9, 479).

B. *Selenquecksilberzink.* — Ein graues Erz von Culebras hält (nach einer wenig zuverlässigen Analyse, KR.) ungefähr 24 Proc. Zn, 19 Hg, 49 Se, 1,5 S, 6 Kalk. DEL RIO (*Schw.* 54, 226).

C. *Zink-Quecksilberjodid.* — Wässriges Jodzink, mit Quecksilberjodid gesättigt, giebt beim Verdunsten zuerst Oktaeder und Würfel von Jodquecksilber, hierauf das Doppelsalz in gelben, sehr zerfließlichen, theils rhombischen, theils mit Pyramiden zugespitzten 6-seitigen Säulen. v. BONSDORFF. — 1 At. Jodzink in Wasser gelöst, nimmt in der Hitze nicht ganz 2 At. Jodquecksilber auf; die Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des Jodquecksilbers ab, noch mehr bei Wasserzusatz. BOULLAY.

D. *Zink-Quecksilberbromid.* — Säulen und Tafeln, in trockner Luft beständig, in feuchter zerfließend. v. BONSDORFF.

E. *Zink-Quecksilberchlorid.* — Die Lösung des Quecksilberchlorids in wässrigem Chlorzink setzt beim Verdunsten zuerst schöne Krystalle von Sublimat ab, hierauf langsam sehr zerfließliche Nadeln und Tafeln. v. BONSDORFF.

Quecksilber und Kadmium.

A. *Kadmium-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt schon in der Kälte. STROMEYER. Sie erfolgt unter Wärmeentwicklung, REGNAULD; das Amalgam ist elektronegativer als Kadmium. GAUGAIN (*Compt. rend.* 42, 430). REGNAULD (*Compt. rend.* 51, 779). — Natriumamalgam verwandelt sich in conc. schwefels. Kadmiumoxyd in Kadmiumamalgam. BÖTTGER. — a. Hg^5Cd^2. — Kadmium löst sich in erwärmtem Quecksilber und liefert nach dem Auspressen des überschüssigen Quecksilbers ein krystallisirtes Amalgam von 12,615 spec. Gew., 17,68 Proc. Kadmium (Rechn. 18,3) haltend. CROOKEWITT. — b. Hg^2Cd. — Bei völligem Sättigen des Quecksilbers mit Kadmium entsteht ein silberweißes, krystallisch körniges, in Oktaedern anschießendes Amalgam. Es ist hart, brüchig, specifisch schwerer als Quecksilber, schmilzt bei 75° und hält 78,26 Proc. Quecksilber auf 21,74 Kadmium (Rechn.

78,12 u. 21,88). STROMEYER. — c. In einem zum Plombiren der Zähne verwandten Amalgam fand KÖNIG (*J. pr. Chem.* 69, 461; *J. B.* 1857, 621) 74 Proc. Quecksilber und 25,99 Kadmium. — d. Gleiche Th. Quecksilber und Kadmium liefern ein sehr elastisches, cohärentes, sehr hämmerbares und e. 2 Th. Quecksilber mit 1 Kadmium ein weniger cohärentes, aber fast eben so hämmerbares Amalgam. WOOD (*Chem. News* 6, 135; *J. B.* 1862, 169).

B. *Kadmium-Quecksilberjodid.* — Reibt man Kadmiumfeile mit feuchtem Quecksilberjodid zusammen und wäscht mit Wasser aus, so giebt das Filtrat beim Verdunsten das Doppelsalz in kleinen gelbweißen, sehr löslichen Blättchen. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 613).

Quecksilber und Zinn.

A. *Zinn-Amalgam.* — Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte bald, noch schneller beim Eingießen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. — Bei der Vereinigung wird Wärme absorbirt, und das gebildete Amalgam ist elektropositiver als Zinn. REGNAULD (*Compt. rend.* 52, 534). — Bei sehr vorwaltendem Quecksilber erhält man eine dem Quecksilber ähnliche Lösung des Amalgams in überschüssigem Quecksilber, bei weniger Quecksilber ein breiartig körniges Gemenge von festem Amalgam und seiner Lösung in Quecksilber. Die Lösung von 1 Th. Zinn in 6000 Quecksilber bedeckt sich beim Schütteln mit Luft noch mit einer schwarzen Haut. LUCAS. — Kaliumamalgam nebst Wasser scheidet aus dem flüssigen Amalgam das Zinn ab, wie aus dem flüssigen Wismuthamalgam (III, 880), doch langsamer und minder deutlich. SERULLAS. — Flüssiges Zinnamalgam, noch so lange mit Wasser und Sauerstoff oder Luft geschüttelt, liefert kein Wasserstoffhyperoxyd, dagegen bildet sich dasselbe rasch bei lebhaftem Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 112, 445; *J. B.* 1861, 94).

Natriumamalgam unter conc. Zinnchlorürlösung giebt ein dickflüssiges Amalgam. BÖTTGER.

Das Zinnamalgam ist zinnweiß, bei nicht zu sehr vorwaltendem Quecksilber spröde, körnig, und krystallisirt nach DAUBENTON in Würfeln. — $HgSn$ und $HgSn^2$ schmelzen erst über 100°. REGNAULT. — Hg^3Sn^5 wird wie Wismuthamalgam $HgBi^2$ bereitet, ist krystallisch, von 9,38 spec. Gew. und hält 47,27 Proc. Zinn (Rechn. 49,58). CROOKEWITT. — Elektrolytisch dargestelltes Zinnamalgam ist krystallisch. Solches mit 33,85 Zinngehalt hat das spec. Gew. 10,518, solches mit 30,6 Proc. Zinn 10,94. Durch sehr starken Druck läßt sich der Zinngehalt auf 80,35 Proc. steigern. JOULE.

Spec. Gew. der Zinnamalgame bei 26° nach KUPFFER (*Ann. Chim. Phys.* 40, 293): Hg^2Sn 11,3816; $HgSn$ 10,3447; $HgSn^2$ 9,3185; $HgSn^3$ 8,8218; nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* 1859, 120): $HgSn$ 10,255; $HgSn^2$ 9,314; $HgSn^3$ 8,805; $HgSn^4$ 8,510; $HgSn^5$ 8,312; $HgSn^6$ 8,151. Spec. Gew. der Zinnamalgame nach HOLZMANN, von MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 114) mitgetheilt (das spec. Gew. auf den leeren Raum reducirt, spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1): Hg^2Sn 11,456 bei 11,3°; $HgSn$ 10,369 bei 14,2°; $HgSn^2$ 9,366 bei 9,7° (Hg = 200, Sn = 116).

Das Amalgam aus 1 Maß Zinn und 3 Quecksilber hat das spec. Gew. 12,0257 bei 17°; das aus 1 M. Zinn und 2 Quecksilber 11,4646; das aus 1 M. Zinn und 1 Quecksilber 10,4729. Im Allgemeinen findet Verdichtung statt, nur bei 1 M. Zinn auf 2 Quecksilber fast keine. KUPFFER.

Das durch Schmelzen erhaltene Gemisch von 4 Th. Zinn und 1 Quecksilber, nach dem Erkalten gepulvert, giebt eine Art *Muschelsilber* oder *Musivsilber*, welches durch den Polirstein Metallglanz erhält. — Auch der *Spiegelbeleg* ist Zinnamalgam.

Erhitzt man Vitriolöl mit Zinnamalgam und unterbricht die Einwirkung zur richtigen Zeit, so ist alles Quecksilber angegriffen, während alles Zinn metallisch bleibt. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 140). [Wohl ein Druckfehler; gerade das Zinn wird vorzugsweise angegriffen. GMELIN.]

Ein Stück Zinn, mit dem untern Ende 4 Wochen lang in Quecksilber getaucht, wird von Quecksilber durchdrungen und zeigt Risse; sein unterstes Ende ist dünner geworden und zeigt sich, so weit es eingetaucht ist, mit 6-seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige im Quecksilber herumschwimmen. — Läßt man eine quadratische Zinnstange, sie sei quadratisch gegossen, oder aus einer runden Stange quadratisch gehämmert oder quadratisch gefeilt, einige Tage unter Quecksilber, so spaltet sie sich durch Risse, die je von einer Seitenkante zur diagonal entgegengesetzten gehen, in vier 3-seitige Säulen, mittelst eines Messers leicht trennbar, und zugleich entsteht an jedem Ende der quadratischen Stange eine 4-seitige Pyramide. Hat das Zinkstück eine andere Gestalt, so entstehen Spalten nach anderen Richtungen. Daniell (*J. of Roy. Instit.* 1, 1; *Pogg.* 20, 260). — Der mit Quecksilber gesättigte Zinnstab zerbricht bald in zahlreiche Risse und Spalten, welche Winkel und Flächen von Krystallen zeigen. Das krystallisirte Amalgam hat die Zusammensetzung $HgSn^8$ und ein größeres spec. Gew. als der mit Quecksilber gesättigte Stab; es verliert an der Luft nichts. Die Hebererscheinung (s. Quecksilber u. Blei III, 885) kann man mit Zinn nicht lange unterhalten, weil es bald krystallisch und sehr zerbrechlich wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich Quecksilber in Zinn bewegt, ist anfangs kleiner als beim Blei, und nicht wie beim Blei rasch abnehmend. Das flüssige Amalgam, welches vom Zinn abtropft, hält 1,55 Proc. Sn auf 98,44 Hg. Horsford (*Sill. Am. J.* [2] 13, 305; *J. B.* 1852, 413). — Zinn ist für Quecksilber weniger durchdringbar als Zink, mehr als Blei. Nicklès (*Compt. rend.* 36, 154; *J. B.* 1853, 377).

B. *Zinnsaures Quecksilberoxydul.* — Zinns. Kali giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der sich bald grün, zuletzt dunkelgrün färbt. Moberg.

	Neben Vitriolöl.		Moberg.
Hg^2O	416	63,41	63,80
SnO^2	156	22,87	22,53
5 H^2O	90	13,72	
$Hg^2.O^2.SnO,5H^2O$	656	100,00	

C. *Zinnsaures Quecksilberoxyd.* — $Hg.O^2.SnO,6H^2O$. — Durch Fällung des salpeters. Quecksilberoxyds. — Weiß, färbt sich dunkelgrün. Hält 31,43 Proc. Zinnoxyd (Rechn. 31,64). Moberg (*J. pr. Chem.* 28, 231).

D. *Zinn-Quecksilberchlorür.* — 1. Man schmelzt 3 Th. Zinn mit 1 Quecksilber zusammen, mengt das nach dem Erkalten gepulverte Amalgam mit 24 Th. Kalomel, erhitzt es in einer Glasretorte, deren Volum das Vierfache des Gemenges beträgt, bis auf ungefähr 250°, wo die Einwirkung mit einem bald vorübergehenden Geräusch erfolgt, läßt die Retorte erkalten, zerschlägt sie, trennt die graue schwammige Masse von dem darunter befindlichen Quecksilber, bringt sie gepulvert in einen Kolben mit plattem Boden, und erhitzt sie, mit einem Stöpsel versehen, in einem Bade von leichtflüssigem Metallgemisch, nicht über den Siedpunkt des Quecksilbers, bis sich keine weiße Nebel mehr entwickeln. Es entweicht Zinnchlorid und es sublimirt das Zinn-Quecksilberchlorür, während auf dem Boden Zinnchlorür und darunter metallisches Quecksilber bleibt. Der Kolben wird unter Vermeidung aller Erschütterung zerschnitten, um den sublimirten Körper zu erhalten. — 2. Man erhitzt das gepulverte Amalgam von 3 Th. Zinn und 1 Quecksilber mit 3 Quecksilberchlorid wie oben, bis sich bei ungefähr 220° unter lebhaftem Aufbrausen Dämpfe von Zinnchlorid entwickelt haben und ein grauweißes Pulver (aus Kalomel und wenig Zinnchlorür bestehend) sublimirt hat, und erhitzt das über dem Zinnamalgam befindliche braune Gemisch von Kalomel und Zinnchlorür für sich in einer Retorte bis auf 360°, wobei unter Verflüchtigung von Zinnchlorid (weil Zinnchlorür dem Kalomel Chlor entzieht), die weiße Verbindung mit Quecksilberkugeln gemengt sublimirt, während in der Retorte Quecksilber bleibt, nebst

Zinnchlorür, welches noch wenig Kalomel hält. — Was die älteren Chemiker für reines *Butyrum Stanni* ansahen, hält hiernach außer Zinnchlorür auch Kalomel in veränderlichen Verhältnissen. — Kleine weiße dendritische Krystalle. — Verdampft beim Erhitzen einem Theil nach unzersetzt, während der andere in Quecksilber, Zinnchlorür und Zinnchlorid zerfällt. Wird beim Uebergießen mit Wasser grau, dann schwarz, weil das Zinnchlorür aus dem Kalomel Quecksilber reducirt; doch bleibt selbst nach kurzem Kochen etwas Kalomel unzersetzt und das Filtrat hält neben Zinnchlorid noch etwas Zinnchlorür. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549; *J. pr. Chem.* 18, 422).

			CAPITAINE.
Sn	118	17,88	17,68
2 Hg	400	60,61	61,31
4 Cl	142	21,51	21,09
$Hg^2Cl^2,SnCl^2$	660	100,00	100,08

Die Legirung von 3 bis 4 Proc. Antimon auf 97 bis 96 Zinn ist für Quecksilber durchdringbar, die Legirung von gleichen Theilen Zinn und Antimon nicht; NICKLÈS.

E. *Wismuth-Zinn-Amalgam.* — 2 Th. Zinn, mit 2 Wismuth und 1 Quecksilber zusammengeschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert, geben ebenfalls ein *Musivsilber.*

F. *Zinn-Zink-Amalgam.* — 1 Th. Zink, 1 Zinn und 2 Quecksilber giebt KIENMAYER's und 2 Th. Zink, 1 Zinn und 3½ bis 6 Quecksilber giebt SINGER's Amalgam für die Reibkissen der Elektrisirmaschine. Man fügt zum geschmolzenen Zink zuerst das Zinn, dann nach hinlänglichem Abkühlen das Quecksilber.

G. *Zinn-Kadmium-Amalgam.* — Das Amalgam von EVANS (*J. Pharm.* [3] 16, 445; *J. B.* 1849, 639) zum Plombiren der Zähne wird nach VARRENTRAPP (*Ann. Pharm.* 73, 256; *J. B.* 1849, 639) durch Auflösen von 1 Th. Kadmium und 2 Zinn in überschüssigem Quecksilber und Auspressen durch Leder dargestellt. Erweicht durch Kneten ohne zu bröckeln und erstarrt nach einiger Zeit wieder.

Quecksilber und Thallium.

A. *Thallium-Amalgam.* — Thalliumamalgam ist krystallisirbar. CROOKES. — Thallium wird von Quecksilber benetzt und durchdrungen. Das Amalgam giebt an angesäuertes Wasser das Thallium unter Wasserstoffentwicklung ab. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] 4, 127). — $HgTl^2$. — 1 At. Hg und 2 At. Tl vereinigen sich ziemlich leicht zu einem butterweichen, an der Luft unveränderlichen Amalgam. CARSTANJEN (*J. pr. Chem.* 102, 84). — Hg^5Tl^2 und $Hg^{10}Tl^2$ bilden sich unter luftfreiem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre unter Wärmeentwicklung. Beide sind gegen Thallium elektronegativ. REGNAULD (*Compt. rend.* 64, 611. *J. B.* 1867, 275).

B. *Thalliumchlorür-Quecksilberchlorid.* — Thalliumchlorür löst sich leicht in einer heißen Quecksilberchloridlösung. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei von sehr langen, schön seidenglänzenden Nadeln. Das Doppelsalz ist äußerst leicht, verdampft noch leichter als Thalliumchlorür, färbt die Gasflamme prachtvoll grün und eignet sich daher besonders zu Flammenreactionen. CARSTANJEN. — Das lufttrockne Salz ist wasserfrei, verliert bei 120 bis 130° nur Spuren von Quecksilberchlorid, mehrere Tage auf 200° erhitzt 53,0 Proc. Quecksilberchlorid (Rechn. 53,09).

Beim Kochen mit Zink und Wasser geht alles Chlor in Lösung, während alles Thallium und Quecksilber metallisch beim Zink bleiben. S. M. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 6, 82).

			Carstanjen.	S. M. Jörgensen.
Tl	204	39,96	49,72	39,87
Hg	200	39,18	24,31	38,85
3 Cl	106,5	20,86		20,60
$TlCl,HgCl^2$	510,5	100,00		99,32

Carstanjen's Salz hielt muthmasslich freies Thalliumchlorür. Er berechnet die ganz unwahrscheinliche Zusammensetzung $2TlCl,HgCl^4$.

Quecksilber und Blei.

A. *Blei-Amalgam.* — Durch Zusammenreiben von Bleifeile mit Quecksilber, oder indem man Quecksilber in geschmolzenes Blei schüttet. — Die Vereinigung erfolgt unter Wärmeabsorption. Regnauld (*Compt. rend.* 52, 534). — Unter conc. Bleizuckerlösung verwandelt sich das Natriumamalgam in Bleiamalgam. Böttger. — Beim Zusammenbringen von Bleifolie mit Quecksilberchlorür und destillirtem Wasser erhielt Becquerel (*Compt. rend.* 56, 237; *J. B.* 1863, 117) krystallisirtes Bleiamalgam. — a. Hg^3Pb^2. In einem elektrolytisch abgeschiedenen, krystallischen Amalgam von 12,64 spec. Gew. fand Joule (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 283) 41,12 Proc. Blei auf 58,88 Quecksilber. Bauer (*Deutsche Ges.Ber.* 4, 449) mischt 2 Th. geschmolzenes Blei mit 1 Quecksilber und behandelt mit Essigsäure. Das so dargestellte Amalgam hält 40,87 Proc. Pb und 59,12 Hg (Rechn. 40,82 u. 59,17), ist fest, weiß, krystallisch, läuft an der Luft stellenweise bläulichgelb an und hat das spec. Gew. 12,49 bei 17°. — b. HgPb. — Wie Wismuthamalgam $HgBi^2$ dargestellt, dem Zinnamalgam Hg^2Sn^5 (III, 882) sehr ähnlich, nur etwas bläulicher. Spec. Gew. 11,93. Hält 50,24 Proc. Blei (Rechn. 50,86). Crookewitt. — c. $HgPb^2$. — Bleibt bei der Einwirkung eines mäßigen Druckes auf ein flüssiges, durch Zusammenschmelzen erhaltenes Amalgam als feste, glänzende, sehr brüchige Masse, wie Joule annimmt, theilweise zersetzt. Spec. Gew. 12,11. Hält 66 Proc. Blei (Rechn. 67,43). Joule.

Spec. Gew. der Bleiamalgame nach Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 114), das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, Hg = 200, Pb = 206,4 : Hg^2Pb 12,815 bei 15,5°; HgPb 12,484 bei 15,7°, $HgPb^2$ 11,979 bei 15,9°.

1 Maß Blei giebt mit 2 M. Quecksilber ein Gemisch von 12,8648 spec. Gew. bei 17°; mit 3 M. Quecksilber von 13,0397 und mit 4 M. von 13,1581; also Verdichtung. Kupffer.

Das feste Amalgam von 2 Th. Blei auf 3 Quecksilber (also a) giebt mit mehr Quecksilber ein körnig breiartiges Gemenge von festem und flüssigem, aus welchem sich letzteres zwischen Gemsleder auspressen läßt, und mit noch mehr Quecksilber eine Flüssigkeit. Sowohl der Brei als die Flüssigkeit geben beim Schütteln mit Luft (wenn dieselbe feucht ist, v. Bonsdorff) ein schwarzes Pulver. Dieses Pulver ist nach Berzelius ein Gemenge von sehr wenig Bleisuboxyd und viel unverändertem Amalgam. Das schwarze Pulver zeigt sich noch, wenn bloß 1 Gran Blei in 12 bis 16 Pfund Quecksilber gelöst ist. Lucas. — Die flüssige Verbindung verhält sich gegen Kaliumamalgam mit Wasser gleich der Lösung des Zinns in Quecksilber. Serullas.

Eine Bleistange, 10 Tage in kaltes Quecksilber getaucht, zeigt sich ganz von Quecksilber durchdrungen, doch noch etwas ductil und ist an der Oberfläche des Quecksilbers mit zarten, federförmigen silberweißen Krystallen umgeben. Daniell. — Eine heberförmig gebogene Bleistange, mit dem einen Ende in Quecksilber getaucht, läßt am andern, tieferen, das Quecksilber abfließen, bis die Schale leer ist. Der erste Tropfen zeigt sich bei nicht gehämmertem Blei in 24 Stunden, bei gehämmertem erst in 10 Tagen. Das Quecksilber geht nicht längs der Stange fort, sondern durch die Fugen derselben. Henry (*N. Bibl. univ.* 29, 175; *Pogg.* 52, 187). — Die Geschwin-

digkeit, mit welcher das Quecksilber in einem vertikalen geraden Stabe aufsteigt, nimmt mit der Höhe des Stabes ab in einer Art geometrischer Progression; das Aufsteigen erfolgt schneller in gegossenem als in gezogenem Blei, und die Totalhöhe, zu der das Quecksilber steigt, ist bei ersterem ebenfalls größer als bei letzterem. Ist der Stab heberförmig gebogen, so fließt das Quecksilber durch seinen inneren Theil und zwar wegen der Schwerkraft schneller von oben nach unten als umgekehrt. Nachdem eine gewisse Menge Quecksilber hindurchgegangen und wieder zurückgegossen ist, um den Stab wieder zu passiren, erreicht die hindurchgehende Menge ihr Maximum. Diese Menge ist bei derselben Länge des kürzeren Heberendes abhängig von der absorbirenden Oberfläche. Auch mit Blei gesättigtes Quecksilber fließt durch Bleistäbe. Ein mit Quecksilber gesättigter Bleistab hält 3,55 Proc. Hg auf 96,45 Pb. Derselbe verlor an der Luft binnen 7 Monaten 2,75 Proc. Quecksilber, nahm dann sein ursprüngliches Gefüge an, bedeckte sich aber später mit krystallischem Amalgam, worauf die weitere Diffusion des Quecksilbers in die Luft aufhörte. Das vom Blei abtropfende flüssige Amalgam hielt 2,52 Proc. Pb. Der mit Quecksilber gesättigte Stab nimmt unter Quecksilber krystallisches Gefüge an, welches die weitere Bewegung des Quecksilbers im Stabe verhindert. Horsford (*Sill. Am. J.* [2] 13, 305; *J. B.* 1852, 413). Blei ist leichter durchdringbar für Quecksilber als Silber, weniger als Zinn. Nicklès (*Compt. rend.* 36, 154; *J. B.* 1853, 377).

B. *Selenquecksilberblei.* — Der *Lehrbachit* ist derb, körnig, bleigrau bis eisenschwarz, von 7,804 bis 7,876 spec. Gew. Der Quecksilbergehalt variirt von 8,33 bis 55,52, der Bleigehalt von 16,95 bis 61,70 Proc. S. die Analysen von H. Rose (*Pogg.* 2, 418; 3, 297); Schulz (*Rammelsberg's Min. Chem.*, Leipzig, 1860, 1011).

C. *Salpetersaures Quecksilberoxydul-Bleioxyd.* — Man vermischt die Lösung von salpeters. Bleioxyd mit salpeters. Quecksilberoxydul. Bei Anwendung conc. Lösungen entsteht sogleich ein schwerer weißer Niederschlag, der aus kleinen Oktaëdern oder der Combination des Oktaëders und Würfels, seltener aus Tetraëdern besteht. Bei verdünnteren Lösungen bilden sich erst nach einiger Zeit kleine sehr regelmäßige Oktaëder von schwach gelblicher Farbe und lebhaftem Diamantglanz, die zuweilen 6 mm lang, dann grünlich gelb sind und die gewöhnliche Verzerrung des salpeters. Bleioxyds zeigen. — Wasser zieht salpeters. Bleioxyd aus und läßt einen citrongelben Rückstand. Beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder mit verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz und krystallisirt beim Erkalten wieder. Städeler (*Ann. Pharm.* 87, 129; *J. B.* 1853, 377).

			Städeler.
2 PbO	446	27,84	27,91
2 Hg^2O	832	51,94	51,82
3 N^2O^5	324	20,22	
$2PbO,2Hg^2O,3N^2O^5$	1602	100,00	

Die Lösung von Jodblei in heißer salpeters. Quecksilberoxydlösung setzt beim Erkalten nichts ab und läßt beim Abdampfen ein weißes Pulver, welches durch Wasser größtentheils gelöst wird. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 328).

D. *Antimon-Blei-Amalgam.* — Wetterstädt's *Marinemetall*, zum Beschlagen der Schiffe empfohlen. Eine Probe von 11,204 spec. Gew. hielt 94,4 Proc. Blei, 4,3 Antimon und 1,3 Quecksilber; eine andere von 11,053 spec. Gew. hielt etwas mehr Antimon und über 0,75 Proc. Quecksilber, welches sich vorzüglich auf der Oberfläche zu befinden schien. J. L. Jordan (*J. pr. Chem.* 10, 439).

E. *Wismuth-Blei-Amalgam.* — Gepulvertes Bleiamalgam, mit gepulvertem Wismuthamalgam zusammengerieben, vereinigt sich zu einem flüssigen Amalgam. H. Davy. Dabei sinkt die Temp. um 22°. Orioli (*N. Collez. di Op. scient.* 1823, 104; *Ferusac Bull. des Scienc. math. phys. et chim.* 1825, 117). Nach Döbereiner (*Schw.* 42, 182; *Kastn. Arch.* 3, 90) sinkt beim Vermischen von 204 Th. Bleiamalgam (aus 103 Pb u. 101 Hg) mit 172 Wismuthamalgam (aus 71 Bi und 101 Hg) die Temp. von + 20° auf — 1°; fügt man hierauf noch 202 Quecksilber hinzu, so sinkt die Temp. auf —8°.

F. *Blei-Zinn-Amalgam.* — Eine Stange von Zinnblei, in kaltes Quecksilber getaucht, wird, so weit sie eingetaucht ist, von Quecksilber durchdrungen und unten zerfressen, dagegen an der Oberfläche des Quecksilbers mit 6-seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige auf dem Quecksilber schwimmen. Ein Salzkrystall in einer wässrigen Flüssigkeit löst sich vorzugsweise am oberen Theil, weil die Lösung schwerer ist, als die Flüssigkeit; hier verhält es sich umgekehrt, weil das flüssige Bleizinnamalgam leichter ist, als Quecksilber. Daniell.

G. *Wismuth-Blei-Zinn-Amalgam.* — 118 Th. geraspeltes Zinn, 207 Th. geraspeltes Blei und 284 gepulvertes Wismuth erniedrigen beim Vermischen mit 1616 Th. Quecksilber bei 17°5 die Temp. bis auf — 10°. Döbereiner (*Schw.* 42, 182; *Berzel. J. B.* 5, 147). Fast genau dieselben Zahlen giebt Phipson (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 443; *J. B.* 1866, 260). — a. Rose's leichtflüssiges Metallgemisch, mit $^1/_{16}$ Th. Quecksilber zusammengeschmolzen, schmilzt weit unter 100°. — b. Gemisch zum Injiciren anatomischer Präparate: 20 Th. Wismuth, 12 Blei, 7 Zinn und 4 Quecksilber (oder genauer: 497 Th. Wismuth, 310 Blei, 177 Zinn und 100 Quecksilber). — Silberweiß, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 67,5° weich werdend, bei 77,5° schmelzend und dann erst bei 60° wieder erstarrend. Göbel (*Schw.* 48, 486). — Andere Vorschrift: 1 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und eine angemessene Menge Quecksilber. — c. Gemisch, um Glaskugeln inwendig mit Spiegelbeleg zu versehen: 2 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und 10 Quecksilber. Das Gemisch erhärtet nach einiger Zeit. — d. Amalgam für das Reibzeug der Elektrisirmaschinen: 8 Th. Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn, mit 7 bis 8 Th. Quecksilber zusammengeschmolzen. Brame (*Instit.* 1853, 244; *J. B.* 1853, 260).

Quecksilber und Eisen.

A. *Eisen-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt nur schwierig und unter besonderen Umständen. — Eisen ist für Quecksilber undurchdringbar. Nicklès. — 1. Natriumamalgam verwandelt sich unter gesättigter Eisenvitriollösung in wenigen Augenblicken in eine silberglänzende dickflüssige Masse, von welcher einzelne Kugeln dem Magnet folgen, und welche sich an der Luft bald mit einer gelben Haut von Eisenoxyd bedeckt. Die wässrige Flüssigkeit über dem gebildeten Amalgam hält schwefels. Natron nebst Flocken von Eisenoxydhydrat. Klauer (*Ann. Pharm.* 10, 89). — Bei der Darstellung des Amalgams mit einem Gemisch von 1 Th. Natrium und 100 Quecksilber zeigt sich Entwicklung von Wasserstoff; wenn diese nach einigen Minuten aufhört, ist das Amalgam gebildet. Es folgt in kleinen Kugeln einem starken Magnet. Bei der Destillation läßt es feinpulvriges Eisen; an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzgrauen Oxyddecke, wird aber erst in langer Zeit völlig zersetzt; erhitzt man es an der Luft unter Umrühren, so verbrennt das Eisen in kleinen leuchtenden Sternchen. Böttger (*J. pr. Chem.* 1, 304). — Schönbein reibt conc. Eisenchlorürlösung mit dem aus 1 Th. Natrium und 100 Quecksilber bereiteten Amalgam und behandelt das etwas dickliche Eisenamalgam mit Wasser, bis letzteres rein abläuft. Dieser Amalgam bildet mit reinem Wasser und Luft geschüttelt Wasserstoffhyperoxyd, mit schwefelsäurehaltigem Wasser dagegen nicht, wohl weil der gleichzeitig entstehende Eisenvitriol das Hyperoxyd zerstört. Schönbein (*Pogg.* 112, 445; *J. B.* 1861, 95). — 2. Man reibt aus gleichen Theilen beider Metalle bereitetes Zinkamalgam mit wässrigem Eisenchlorür und knetet das entstandene Gemenge von Quecksilber und Eisen in der Hitze, bis vollständige Vereinigung erfolgt ist. Aiken (*Gilb.* 14, 242). — 3. Man macht ein feines Gemenge aus 1 Th. Eisenfeile und 2 Alaun, mengt hierunter genau 2 bis 3 Th. Quecksilber, reibt es mit $^1/_2$ Wasser 1 Stunde lang bei gelinder Wärme, und entfernt den Alaun durch Auswaschen mit einer größeren Menge Wasser. — Dieses Amalgam schwillt nach einiger Zeit zum doppelten Volum auf und bekommt beim Aufdrücken des Fingers unter

Platzen der Bläschen Risse und kleine Löcher. Aus Silberglaserz und Rothgiltigerz geht das Silber beim Reiben mit dem Amalgam an das Quecksilber. VOGEL (*Crell chem. Ann.* 1789, 2, 309). — 4. Man reibt 2 Th. krystallisirtes Quecksilberchlorid mit 1 Th. fein zertheiltem Eisen in einem Porcellanmörser innig zusammen, setzt unter stetem Umrühren 2 Th. kaltes Wasser hinzu und im Augenblick, wo die Masse sich zu erhitzen beginnt, noch einige Tropfen Quecksilber. Das so erhaltene Amalgam ist stark magnetisch. BÖTTGER (*Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f.* 1855 *u.* 1856, 29; *J. B.* 1857, 224). — 5. Man zersetzt Eisenvitriollösung mittelst eines DANIELL'schen Elementes, von dessen Zinkpol ein Draht in den Quecksilbertropfen, und von dessen Kupferpol ein Eisendraht in die Eisenlösung führt. Je nach Dauer und Intensität des Stromes ist das Amalgam flüssig oder fest, krystallisch und metallglänzend. JOULE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 280). Schon J. HERSCHEL erhielt, wie JOULE mittheilt, unter ähnlichen Umständen ein festes Amalgam. Die von JOULE untersuchten Amalgame hielten:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe	0,143	1,39	2,97	11,8	18,3	47,5	127,6	14,74	79	103,2

a und b sind flüssig; c halbflüssig; d weich, vom spec. Gew. 12,19; e fest grauweiß; f fest metallglänzend; g zerreiblich, vom spec. Gew. 10,11; h weiße Krystalle, vollkommen metallglänzend, beim Auspressen von c mit der Hand zurückbleibend [Hg^2Fe entspricht 100 Th. Hg auf 14 Fe]; i und k sehr hart, schwarz, anscheinend fast völlig zersetzt, wurden aus c durch einen Druck von 50 Tonnen auf 1 Quadratzoll erhalten. — Alle diese Amalgame sind magnetisch, verhalten sich gegen Eisen negativ, gegen Kupfer positiv elektrisch, zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders bei Erschütterungen, unter Abscheidung pulvrigen Eisens. Beim Siedepunkt des Quecksilbers verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und läßt hartes Oxyd. JOULE.

B. *Eisenjodür-Quecksilberjodid.* — Man verdunstet die gesättigte Lösung des Quecksilberjodids in wässrigem Eisenjodür, und zwar wegen leichter Oxydation im Vacuum neben Vitriolöl. — Gelbbraune Säulen, sich an der Luft mit einem gelbbraunen Pulver bedeckend. v. BONSDORFF. Die Lösung des Jodquecksilbers in heißem wässrigem Eisenjodür setzt beim Erkalten einen Theil des Jodquecksilbers ab; die übrige Flüssigkeit, bis zur Salzrinde abgedampft, giebt braungelbe, sehr zerfließliche Nadeln, durch mehr Wasser zersetzbar, in conc. Essigsäure und in Weingeist löslich. BERTHEMOT.

C. *Eisenbromür-Quecksilberbromid.* — Trübe gelbliche Säulen, an gewöhnlicher Luft bald zerfließend. v. BONSDORFF.

D. *Eisenchlorür-Quecksilberchlorid.* $FeCl^2,HgCl^2,4H^2O$. — Wässriges Eisenchlorür nimmt Quecksilberchlorid auf und läßt zuerst einen Theil desselben anschießen, worauf die Lösung honiggelbe rhombische Säulen liefert, mit denen des Mangansalzes isomorph. Sie zerfließen an der Luft unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers. v. BONSDORFF.

Quecksilber und Kobalt.

A. *Kobalt-Amalgam.* — 1. Natriumamalgam scheidet aus einer gesättigten Lösung von Kobaltchlorür Kobaltoxydulhydrat, wodurch die Flüssigkeit zu einem violetten Brei wird, aber nimmt zugleich durch Bildung von Kobaltamalgam auch Kobalt auf. Das Amalgam ist dickflüssiger als Quecksilber und folgt dem Magnet erst, wenn man durch Erhitzen einen Theil des Quecksilbers daraus verflüchtigt hat. BÖTTGER. SCHÖNBEIN bereitet Kobaltamalgam wie Eisenamalgam und findet, daß dasselbe mit Wasser (besonders schwefelsäurehaltigem) und Luft geschüttelt, Wasserstoffhyperoxyd liefert.

— 2. Ein Amalgam, aus 1 Th. Zink und 6 Quecksilber bestehend, entwickelt unter wässrigem Kobaltchlorür-Ammoniak viel Wasserstoff und verwandelt sich unter Auflösung des Zinks in Kobaltamalgam. Man erneuert die Flüssigkeit über dem Zinkamalgam, so oft sie sich entfärbt und zieht das noch im Amalgam enthaltene Zink durch kochende verdünnte Schwefelsäure aus, welche nicht auf das Kobalt des Amalgams wirkt. Dasselbe ist matt silberweiß und vom Magnet anziehbar, selbst wenn es noch nicht von allem Zink befreit worden war. Es läßt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen das Kobalt als graue magnetische Masse. An der Luft bedeckt es sich mit schwarzem Pulver von oxydirtem Kobalt. — Wässriges Kobaltchlorür oder schwefels. Kobaltoxydul liefern dasselbe Amalgam, aus salpeters. Kobaltoxydul scheidet das Zinkamalgam bloß Oxydul ab. Damour (*J. pr. Chem.* 17, 346).

B. *Kobaltchlorür-Quecksilberchlorid.* — Durch Auflösen von Quecksilberchlorid in wässrigem Kobaltchlorür und Verdunsten erhält man schnell zerfließende, kermesinrothe Säulen, mit denen der Mangan- und Eisenverbindung isomorph. v. Bonsdorff.

C. *Kobaltchloridammoniak mit Quecksilberchlorid.* — a. *Purpureosalz.* — α. *Wasserfreies.* — Man vermischt die erwärmte Lösung des Purpureokobaltchlorids (III, 481) mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung, wobei sich rothe Krystallnadeln abscheiden, welche aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können. Claudet (*Phil. Mag. J.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 363). — Carstanjen (*De connubiis ammoniaco-cobalticis etc.* Berlin, 1861, 10) tropft die mit Salzsäure angesäuerte heiße Purpureochloridlösung in heiße, mäßig conc. überschüssige Quecksilberchloridlösung und erhält so einen sehr voluminösen, krystallischen Niederschlag. — Seidenglänzende Nadeln, Claudet, rectanguläre Prismen ohne andere Formen, welche ihren Glanz am Sonnenlichte unter theilweiser Reduction von Quecksilber verlieren. Carstanjen. — Schon bei mäßiger Hitze schmilzt das Salz zur blauen Flüssigkeit, dann entweichen Salmiak, Quecksilberchlorid und Quecksilber und blaues Kobaltchlorür bleibt. — In kaltem Wasser unlöslich, in heißem weniger löslich als Purpureokobaltchlorid; läßt sich ohne Zersetzung mit Wasser kochen. Kalte rauchende Salzsäure löst nicht, heiße wenig; das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Heiße Salpetersalzsäure löst schwierig und setzt beim Erkalten das Gelöste größtentheils wieder ab. Verdampft man mit Salpetersalzsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand weiter auf dem Wasserbade, so wird er blutroth und zeigt sich dann mit grüner Farbe in Salzsäure leicht löslich. Heiße Salpetersäure löst ziemlich leicht, anscheinend ohne Zersetzung. Kalte conc. Schwefelsäure löst theilweise, beim Erwärmen vollständig. Beim Verdampfen der Lösung im Platintiegel und schwachem Glühen bleibt schwefels. Kobaltoxydul. — Warme Oxalsäure löst sehr leicht, Quecksilberchloridlösung gar nicht. Kaustisches Ammoniak löst ziemlich leicht, beim Kochen tritt Zersetzung und Bildung eines dunklen Niederschlages ein. Auch Kali oder Natron bilden denselben Niederschlag. Kohlens. Ammoniumoxyd löst ziemlich leicht. Carstanjen.

			Claudet.	Carstanjen. (Mittel).
10 NH^3	170	7,99		8,18
2 Co	118	5,55	5,65	5,60
18 Cl	639	30,04	29,84	30,24
6 Hg	1200	56,42		56,30
$10NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2$	2127	100,00		100,32

Claudet nahm im Salze 2 At. Wasserstoff mehr an. Vergl. III, 483.

β. Gewässertes. — Vermischt man die Lösung des Purpureochlorids nicht wie bei Darst. von *α* tropfenweise, sondern auf ein Mal mit der des Quecksilberchlorids, so fällt weniger des Salzes *α* nieder. Die auch nach dem Erkalten noch roth bleibende Flüssigkeit liefert bei freiwilligem Verdunsten ein Gemisch der beiden krystallischen Verbindungen *αα* und *ββ*, nebst freiem Quecksilberchlorid, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in das schwerer lösliche Salz *αα* und das leichter lösliche *ββ* zu zerlegen. — *αα*. $10NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2,4H^2O$. — Seidenglänzende, malvenrothe, gerade abgeschnittene rectanguläre Prismen. Lichtbeständig. Verliert erst bei einer Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, alles Wasser. In der Röhre erhitzt schmilzt es zuerst zur violblauen Flüssigkeit, giebt dann dieselben Zersetzungsproducte wie *α*, aber außerdem Wasser. Löst sich in allen Auflösungsmitteln leichter als *α*. — *ββ*. $10NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2,12H^2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge von *ββ* und wiederholtes Umkrystallisiren. Schön rothe, gerade abgeschnittene rectanguläre Nadeln, sehr dünn, aber bisweilen bis 2 Zoll lang. Licht- und luftbeständig, diamant- bis glasglänzend. Verhält sich beim Erhitzen wie *αα*. Löst sich sehr leicht in Wasser, Säuren oder Ammoniak und scheidet sich beim Abdampfen unverändert ab. Verhält sich gegen Reagentien wie *α* und *β*, *αα*, nur ist es in allen Lösungsmitteln noch weit löslicher als letzteres. Carstanjen.

	αα.		Carstanjen (Mittel).		*ββ*.		Carstanjen (Mittel).
10 NH^3	170	7,73	7,71	10 NH^3	170	7,26	7,13
2 Co	118	5,37	5,46	2 Co	118	5,04	4,86
18 Cl	639	29,05	28,95	18 Cl	639	27,27	27,59
6 Hg	1200	54,57	54,16	6 Hg	1200	51,22	51,01
4 H^2O	72	3,28		12 H^2O	216	9,22	
$10NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2,4H^2O$	2199			$10NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2,12H^2O$	2343	100,00	

Quecksilberchlorid giebt mit Roseokobaltchlorid einen blaß rosa oder fleischfarbenen flockigen Niederschlag. Gibbs u. Genth.

b. Luteosalz. — *α*. $12NH^3,Co^2Cl^6,6HgCl^2$. — Quecksilberchlorid fällt aus dem Doppelsalz von Kobaltchlorid-Ammoniak mit jodsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak (III, 492) einen gelben Niederschlag dieses Salzes. Krok. — *β*. $12NH^3,Co^2Cl^6,4HgCl^2$. — Wendet man bei Darstellung von a, *α* statt des Purpureochlorids den durch Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösung gebildeten, nicht weiter gereinigten Niederschlag an, so erhält man beim Eintröpfeln seiner Lösung in Quecksilberchlorid einen Niederschlag von a, *α*; und ein gelbes Filtrat, welches bei 14-tägigem Stehen Krystalle von b, *β*, *αα* absetzt. Die Mutterlauge giebt b, *β*, *ββ*; beide sind durch Umkrystallisiren zu reinigen. — *αα*. *Mit 1 At. Wasser.* — Kleine, sechsseitige, stark doppelbrechende Prismen, zwischen weinroth und blaßgelb. Das Salz schmilzt beim Erhitzen, giebt Wasser und dieselben Producte wie a, *α*. Beim Trocknen verliert es sein Wasser nur unter gleichzeitiger Zersetzung. — In heissem Wasser löslich, und daraus beim Erkalten krystallisirend. Die Lösung läßt sich einige Zeit unzersetzt kochen, aber scheidet dann unter Aufbrausen einen dunklen Niederschlag aus. Einige Tropfen Salzsäure verhindern diese Zersetzung. Kalte conc. Salzsäure löst das Salz gar nicht und fällt es aus seiner wässrigen Lösung. Auch Weingeist fällt es unverändert, aber amorph. Vitriolöl löst das trockne Salz, beim Abrauchen bleibt schwe-

fels. Kobaltoxydul. Ammoniak, Kali oder Natron scheiden erst beim Erhitzen einen dunklen Niederschlag aus. — *ββ. Mit 4 At. Wasser.* — Gelbe, diamant- bis glasglänzende, gerade abgeschnittene, 2 bis 3 Linien lange, sechsseitige, nicht doppelbrechende Prismen. Verliert beim Erhitzen reichliche Mengen Wasser, den Rest jedoch erst unter gleichzeitiger Zusetzung. Sehr leicht, schon in kaltem Wasser löslich. Verhält sich sonst wie *αα*. CARSTANJEN.

		b, β, αα.	CARSTANJEN (Mittel).			b, β, ββ.	CARSTANJEN (Mittel).
12 NH^3	204	12,46	12,66	12 NH^3	204	11,81	11,79
2 Co	118	7,21	7,43	2 Co	118	6,83	6,72
14 Cl	497	30,36	30,56	14 Cl	497	28,78	28,83
4 Hg	800	48,87	48,71	4 Hg	800	46,32	46,16
H^2O	18	1,10		6 H^2O	108	6,26	
$12NH^3,Co^2Cl^6,4HgCl^2,H^2O$	1637			$12NH^3,Co^2Cl^6,4HgCl^2,6H^2O$	1727	100,00	

γ. $12NH^3,Co^2Cl^6,2HgCl^2,3H^2O$. — *Luteokoboltiakkloridqvicksilfverklorid.* — Man entfernt die Schwefelsäure aus Verbindung D, b durch Chlorbarium und verdunstet zur Krystallisation. — Lange gelbe Nadeln, in heißem Wasser auflöslich. — Die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid sogleich, mit Wasserstoffplatinchlorid erst beim Umrühren gelbe Fällungen. Verhält sich sonst wie D, b. KROK (*Lund's Universitets Årsskrift*, 1870).

			KROK (Mittel).
12 NH^3	204	18,03	17,25
2 Co	118	10,43	
10 Cl	355	31,41	30,58
2 Hg	400	35,37	35,38
3 H^2O	54	4,76	
$12NH^3,Co^2Cl^6,2HgCl^2,3H^2O$	1131	100,00	

D. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid.* — a. *Roseokobaltiaksulfatkloridqvicksilfverklorid.* — Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Doppelsalzes von schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak und schwefels. Ammoniumoxyd (III, 491) selten sogleich eine bemerkbare Fällung, aber nach fleißigem Umrühren erscheint ein ziegelrother krystallischer Niederschlag, der in heißem Wasser löslich ist und daraus in kleinen, hellrothen, schiefen Prismen krystallisirt. KROK. — b. *Luteokoboltiaksulfatkloridqvicksilfverklorid.* — Aus der Lösung des Doppelsalzes von Kobaltchlorid-Ammoniak mit schwefels. Kobaltoxyd-Ammoniak b,3 (III, 490) scheidet Quecksilberchlorid sogleich eine gelbe krystallische Fällung. — Das kaum in reinem Wasser lösliche Salz krystallisirt aus warmem angesäuertem Wasser beim Erkalten in kleinen Prismen. — Kieselflußsäure giebt eine gelbe, Ammoniak eine weiße Fällung (Quecksilberreaction), chroms. Kali, oxals. Ammoniumoxyd und $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron sind ohne fällende Wirkung. KROK.

a bei 100°.			KROK (Mittel).
10 NH^3	170	14,15	13,60
2 Co	118	9,83	
6 Cl	213	17,74	16,79
2 Hg	400	33,30	33,50
2 SO^4	192	15,99	16,01
6 H^2O	108	8,99	
$(10NH^3,Co^2).\frac{Cl^2,2HgCl^2}{O^4.(SO^2)^2},6H^2O$	1201	100,00	

b bei 100°.			KROK (Mittel).
12 NH^3	204	18,10	16,65
2 Co	118	10,48	
6 Cl	213	18,89	16,36
2 Hg	400	35,50	35,04
2 SO^4	192	17,03	16,86
$(12NH^3,Co^2).\frac{Cl^2,2HgCl^2}{O^4.(SO^2)^2}$	1127	100,00	

Daß die Ammoniak- und Chlorbestimmungen zu niedrig ausfielen, liegt vielleicht in der Bildung einer durch Kali nicht zersetzbaren Quecksilberamidverbindung. KROK.

E. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid.* — *Chlorhydrargyrate of Xanthokobalt.* — Durch Zusatz einer kalten Quecksilberchloridlösung zu gelöstem Xanthokobaltchlorid (III, 495) fallen gewöhnlich glänzende, blaßbräunlich-gelbe talkähnliche Schuppen nieder, deren Lösung in heißem angesäuertem Wasser beim Erkalten braungelbe Nadeln, anscheinend von derselben Zusammensetzung, absetzt. — Ganz unlöslich in kaltem Wasser, schwer, aber ohne merkliche Zersetzung, löslich in heißem. GIBBS u. GENTH.

			GIBBS u. GENTH.
10 NH^3	170	10,35	
2 Co	118	7,19	7,44
12 Cl	426	25,96	26,05
4 Hg	800	48,72	
2 NO^2	92	5,60	
2 H^2O	36	2,19	
$(NO)^2.O^2.(10NH^3,Co^2).Cl^4,4HgCl^2,2H^2O$	1642	100,00	

Flavokobaltchlorid (III, 496) giebt mit Quecksilberchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz. GIBBS.

F. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpeters. Kobaltoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid.* — *Roseokobaltiaknitratkloridqvicksilfverklorid.* — Wird als ziegelrothe krystallische Fällung erhalten, wenn Quecksilberchloridlösung mit etwas Salzsäure zu salpeters. Roseokobaltoxyd (III, 500, *β*) gesetzt wird. Von etwas ungleicher Zusammensetzung. KROK.

	Bei 100°.		KROK.	
10 NH^3	170	12,18	11,64	11,46
2 Co	118	8,53		
3 Hg	600	43,04	42,73	42,85
9 Cl	319,5	22,92	22,69	22,12
3 NO^3	186	13,33		
$(NO^2)^3.O^3.(10NH^3,Co^2).Cl^3,3HgCl^2$	1393,5	100,00		

Der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in salpeters. Roseokobaltoxyd erzeugt, löst sich leicht in Salzsäure, und diese Lösung giebt beim Stehen schöne, kleine, bräunlichrothe, körnige Krystalle. GIBBS u. GENTH.

Quecksilber und Nickel.

A. *Nickel-Amalgam.* — Nickel ist für Quecksilber nicht durchdringbar. NICKLÈS. — 1. Natriumamalgam verwandelt sich unter gesättigtem wässrigem Nickelchlorür, unter Entwicklung von Wärme und Freiwerden von Wasserstoff, sowie unter Fällung von Nickeloxydulhydrat in Nickelamalgam. Dieses ist nicht viel dickflüssiger als Quecksilber, nicht magnetisch und entwickelt unter Wasser und verdünnter Säure kein Gas. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 351). Mit Luft und schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt erzeugt es Wasserstoffhyperoxyd. SCHÖNBEIN. — 2. Verfährt man, wie bei Darstellung (2) des Kobaltamalgams, so zeigen sich dieselben Erscheinungen. Wenn das Amalgam nach einigen Tagen mit erneuerten Mengen des Chlornickel-Ammoniaks kein Gas mehr entwickelt, so kocht man es nach dem Pulvern mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis sich das meiste Zink unter Wasserstoffentwicklung gelöst hat. Bei zu langem Kochen löst sich auch das Nickel, ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelnd. — Das Amalgam ist fest, läßt sich vom Magnet ziehen, läßt bei der Destillation aschgraues schwammiges Nickel; bedeckt sich an der Luft so lange mit einem schwarzen Pulver von oxydirtem Nickel, bis es in laufendes Quecksilber übergegangen ist; theilt kalter verdünnter Schwefel- oder Salzsäure sehr langsam, heißer langsam das Nickel mit; löst sich völlig in Salpetersäure; läßt sich

mit größeren Mengen von Quecksilber vereinigen. Auch hier läßt sich statt des Chlornickelammoniaks wässriges Chlornickel oder schwefels. Nickeloxydul anwenden, nur daß sie das Amalgam langsamer bilden; aber aus salpeters. Nickeloxydul fällt das Zinkamalgam bloß Nickeloxydulhydrat. DAMOUR.

B. *Nickelquecksilberchlorid.* — Bei freiwilligem Verdunsten erhält man zuerst kleine apfelgrüne regelmäßige Oktaeder, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Calciumquecksilberchlorids, und hierauf beim Verdunsten der Mutterlauge zerfließliche schiefe rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

Quecksilber und Kupfer.

A. *Kupfer-Amalgam.* — 1. Kupferblech wird in salpeters. Quecksilberlösung allmählich vom Quecksilber durchdrungen und endlich spröde. — Nach HORSFORD (*Sill. Am. J.* [2] 13, 305) ist Kupfer für Quecksilber undurchdringlich; nach NICKLÈS (*Compt. rend.* 36, 154; *J. B.* 1853, 377) ist es allerdings für Quecksilber durchdringlich, doch schwieriger als die übrigen Metalle, und wird dadurch spröde. — Ein Kupferdraht, der in 5 Jahren von Zeit zu Zeit bei einer Bunsen'schen Batterie gebraucht war und dabei mit beiden Enden in Quecksilber tauchte, wurde der ganzen Länge nach spröde. A. KNOP (*Chem. Centr.* 1853, 138). — Kupferbleche, die nicht allzustark durch verdünnte Quecksilberchloridlösung verquickt sind, verlieren an der Luft in 12 Stunden den metallischen Ueberzug, ob durch Verdunsten oder Eindringen läßt VOGEL d. J. (*N. Rep. Pharm.* 7, 481; *J. B.* 1859, 223) unentschieden. Die wieder kupferroth gewordene Oberfläche färbt sich am Licht gelb, violett und schließlich schwarz, der Ueberzug löst sich in conc. Essigsäure. A. VOGEL d. J. — 2. Man reibt Quecksilber mit Kochsalz und Grünspan zusammen. LEWIS. — 3. Man reibt 2 Th. Quecksilber, 2,5 Grünspan und 1 Kochsalz mit etwas Essig in der Wärme zusammen, unter Ersatz des verdampfenden Essigs und wäscht das Amalgam. BOYLE. — 4. Man versetzt 1 Th. Kupferstaub, wie er durch Reduction des Kupferoxyds mit Wasserstoff, oder durch Fällen aus Kupfervitriol mit Zink oder Eisen erhalten wird, mit einigen Tropfen salpeters. Quecksilberoxydul, wodurch er angequickt wird, und reibt ihn dann mit 3 Th. Quecksilber (unter heißem Wasser, PETTENKOFER) zu einem hellrothen Amalgam zusammen. BERZELIUS. — PETTENKOFER (*Dingl.* 109, 444; *J. B.* 1847 u. 1848, 1037) bereitet ein fast ebenso zusammengesetztes Amalgam durch Zusammenreiben von dem aus 293 Th. Kupfervitriol gefällten Kupfer mit einem Krystallbrei von schwefels. Quecksilberoxydul, 100 Th. Quecksilber haltend, unter Wasser von 60 bis 70°, wobei ein Theil des Kupfers als Kupfervitriol gelöst wird. Das Amalgam wird zum Plombiren der Zähne verwendet. Es zeigt großen Zusammenhang und Festigkeit, ist härter als Bein, von feinkörnig-krystallischem Gefüge und grau angelaufen. Nahe bei 100° schwillt es auf und schwitzt Quecksilbertropfen aus, welche beim Erkalten wieder verschwinden. Das so erhitzte Amalgam wird beim Zerreiben im Mörser allmählich sehr plastisch; in diesem Zustande geformt nimmt es nach 10 bis 12 Stunden die ursprünglichen Eigenschaften wieder an, und zwar ohne Aenderung seines Volums. Dieses Erweichen kann oft wiederholt werden. Alles Kupferamalgam mit 25 bis 33 Proc. Kupfer zeigt dieselben Eigenschaften. Das Amalgam wird weder von heißem Wasser, noch von verdünnten Säuren oder Alkalien, Weingeist oder Aether angegriffen. PETTENKOFER. Ein Amalgam fast von denselben Eigenschaften und Zusammensetzung (KÖNIG [*J. pr. Chem.* 70, 64] fand darin 31,02 Proc. Cu, 0,02 Fe, 68,99 Hg) stellt GERSHEIM (*Polyt. Notizbl.* 1857, Nr. 20; *J. B.* 1857, 620) dar durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Kupferpulver und conc. Schwefelsäure. — 5. Quecksilber, mit dem — Pol der Säule in Berührung und mit Kupfervitriollösung überschichtet, in welche

der + Draht leitet, sättigt sich völlig mit Kupfer. Grove (*Phil. Mag. J.* 15, 83). So erhielt Joule (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 281) das Kupferamalgam in verästelten weißen Krystallen, auf welche sich zuletzt, wenn 1 At. Quecksilber mit 1 At. Kupfer verbunden war, hellrothes freies Kupfer absetzte. Die von Joule untersuchten Proben hatten folgende Zusammensetzung und das spec. Gew.:

Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu	22,5	24,73	25	27,76	31,35	29	34,19	39,64	41,5	38,12
Spec. Gew.	13,32	13,26	13,185	13,17	13,51	13,76	13,01	12,99		12,65

Sämmtliche Amalgame lassen, wenn sie kurze Zeit einem mäßigen Druck unterworfen werden, einen Rückstand, der annähernd HgCu ist. Bei sehr starkem oder lange dauerndem Druck steigt der Kupfergehalt, wahrscheinlich durch Zersetzung dieses Amalgams, so daß auf 3 At. Cu 2 Hg bleiben. Joule. — 6. Ein in wohlausgebildeten geraden rhombischen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung krystallisirendes Kupferamalgam entstand bei mehrjähriger Berührung von Quecksilberchlorür mit einem Kupferblech und Wasser. Hierbei bildete das obere Ende des Kupferblechs den +, das untere den — Pol. Becquerel d. Ä. (*Compt. rend.* 56, 237; *J. B.* 1863, 117). — 7. Natriumamalgam wird unter Kupfervitriollösung zu Kupferamalgam. Klauer. Das so mit einem Gemisch von conc. Kupfervitriol- und Salmiaklösung erhaltene Ammonium- und Kupferamalgam ist ziemlich voluminös, röthlich oder goldgelb, und hält sich nicht lange. Böttger. — 8. Zinkamalgam bildet unter mit Ammoniak übersättigter Kupferlösung ein Kupferamalgam in weißen Verzweigungen. Damour.

B. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul-Kupferoxydul.* — Das anfangs klare Gemisch von unterschwefligs. Quecksilberoxydkali und schwefels. Kupferoxyd trübt sich bald und giebt einen braunrothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Ein Theil der überschüssigen Säure scheint unter Schwefelsäurebildung die Oxyde des Kupfers und Quecksilbers zu Oxydul zu reduciren. — Der Niederschlag, bei abgehaltener Luft erhitzt, liefert schweflige Säure, Quecksilber, Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, welches Schwefelsäure auszieht und Schwefelkupfer bildet. Salpetersäure löst aus ihm unter Salpetergasentwicklung Kupfer und läßt eine hellgelbe Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpeters. und schwefels. Quecksilberoxyd. Ammoniak und Kali schwärzen den Niederschlag erst beim Erhitzen und färben sich blau, das Kali jedoch nur schwach. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 319).

			Rammelsberg.
5 Cu^2O	715	26,32	26,14
3 Hg^2O	1248	45,61	45,60
8 S^2O^2	768	28,07	27,51
K^2O			1,02
$5Cu^2.O^2.S^2O,3Hg^2.O^2.S^2O$	2733	100,00	100,27

C. *Kupferjodür-Quecksilberjodid.* — Versetzt man eine Lösung von Kalium-Quecksilberjodid mit Kupfervitriollösung und schwefliger Säure, so fällt ein rothes Gemisch von Kupferjodür und Quecksilberjodid nieder. Es ist dunkler roth als Quecksilberjodid, auch noch bei 40°, wird aber bei 70° schwarz und beim Erkalten wieder roth. Dieselbe Erscheinung zeigt ein zusammengeriebenes Gemisch von Quecksilberjodid mit ganz wenig Kupferjodür. Meusel (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 123). Nach Caventou u. Willm (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 194 u. 220), welche diesen Niederschlag aus kochender Quecksilberlösung und ohne Anwendung von schwefliger Säure (es scheidet sich dabei auch Jod ab) darstellten, ist er die Verbindung Cu^2J^2, HgJ^2, aus welcher kaltes Jodkalium langsam, kochendes schneller das Quecksilberjodid auszieht, unter Hinterlassung von 46,4 Proc. Kupferjodür (Rechn. 45,84). — Dieser Körper bildet mit kochendem Ammoniak eine blaue Lösung, welche beim Erkalten lange

blaue Nadeln von Kupfer-Quecksilberjodid-Ammoniak (wahrscheinlich mit E, b identisch, S. M. J.) absetzt, außerdem eine sehr dichte braune Flüssigkeit, die bald erstarrt und freies Quecksilber hält. Sie erzeugt nach dem Behandeln mit kochendem, schwach ammoniakalischem Wasser beim Erkalten grüne Krystalle, in welchen Caventou u. Willm Kupferjodür annehmen, weil sie an der Luft oder mit Säuren Kupferjodür-Quecksilberjodid liefern (vergl. E, a). — Das Kupferjodür-Quecksilberjodid wird, aber stets mit Quecksilberjodid vermischt, auch erhalten durch Schütteln einer Lösung von Mehrfach-Kupferjodid mit Quecksilber, wobei das vom Quecksilberjodür abfließende grüne Filtrat beim Verdunsten rothe Krystalle liefert. Sie halten bei verschiedenen Darstellungen 5,5 Proc. Cu und 57,7 J, 11,6 Proc. Cu^2J^2, 3,12 Cu und 3,4 Cu, deshalb wechselnde Mengen, weil die grüne kupferjodidhaltige Flüssigkeit fortwährend von dem Quecksilberjodür reducirt und schließlich kupferfrei wird, und sind somit keine einfache Verbindung. S. M. J.

D. *Kupfer-Quecksilberchlorid.* — Aus der Lösung des Quecksilberchlorids in wässrigem Kupferchlorid schießt zuerst Sublimat an, hierauf das Doppelsalz in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln. v. Bonsdorff.

E. *Kupferjodid-Ammoniak mit Quecksilberjodid.* — a. $4NH^3,CuJ^2,2HgJ^2$. — 1. Schüttelt man die blaue Lösung des Kupferhyperjodids (III, 636) mit Quecksilber und versetzt die vom reichlich gebildeten Quecksilberjodür abfiltrirte grüne Flüssigkeit nach schwachem Erwärmen mit weingeistigem Ammoniak, so färbt sie sich blau und scheidet grüne Krystalle aus, die mit weingeistiger Ammoniaklösung schnell zu waschen und vor dem Lichte geschützt zu trocknen sind. — 2. Man vermischt erwärmte Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak. Die beim Erkalten sich abscheidenden grünen glänzenden Krystalle sind schnell mit Wasser zu waschen und im dunklen Vacuum neben Chlorcalcium zu trocknen. — Verliert bei 135° allmählich alles Ammoniak und Quecksilberjodid und läßt 14,91 Proc. Kupferjodür (Rechn. 14,70); bei vorsichtigem Rösten läßt das Salz 6,25 Proc. Kupferoxyd (Rechn. 6,15). — Längeres Auswaschen mit Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung eines amorphen Gemisches von Kupferjodür und Quecksilberjodid. Ebenso wirkt Behandeln mit wässrigen Säuren, selbst mit Essigsäure. In einer Mischung von Essigsäure und Weingeist löst das Salz sich mit grüner Farbe. Beim Kochen mit Zink und Wasser geht alles Jod in Lösung, während Kupfer und Quecksilber metallisch beim Zink bleiben. — b. $4NH^3,CuJ^2,HgJ^2$. — 1. Die braunen Krystalle des Vierfach-Jodkupfer-Ammoniaks, $4NH^3,CuJ^2,J^2$, (III, 664) verwandeln sich, mit Weingeist übergossen, bei Zusatz von Quecksilber nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in eine blaue Krystallmasse, welche aus heißem weingeistigem Ammoniak umkrystallisirt und mit diesem gewaschen, blaue, glänzende, blättrige Prismen darstellt. War die Auflösungstemperatur zu hoch, so schießen zuweilen nach den blauen Krystallen grüne von a an. — 2. Aus den warmen Lösungen von schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak mit Kaliumquecksilberjodid erhält man durch langsames Erkalten (am besten mit einem Ueberschuß von Jodkalium, sonst bildet sich leicht a) ziemlich große, aber undeutlich ausgebildete blaue blättrige Prismen, zuerst mit Wasser, dann mit weingeistigem Ammoniak zu waschen. — Zersetzt sich bei 135° allmählich und läßt 22,52 Proc. Kupferjodür (Rechn. 22,69). — Zersetzt sich ziemlich leicht mit Wasser. Säuren scheiden ein Gemenge von Kupferjodür und Quecksilberjodid ab. Gegen Zink und Wasser verhält es sich wie a. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 2, 347; *J. B.* 1870, 256).

			Jörgensen.						Jörgensen.	
	a.		(1)	(2)		b.			(1)	(2)
4 NH^3	68	5,26			4 NH^3	68	8,10			
Cu	63,5	4,91	5,0	4,96	Cu	63,5	7,55		7,53	7,55
2 Hg	400	30,92		31,20	Hg	200	23,83		23,60	
6 J	762	58,91	58,9	58,65	4 J	508	60,52		59,90	
$4NH^3,CuJ^2,2HgJ^2$	1253,5	100,00			$4NH^3,CuJ^2,HgJ^2$	839,5	100,00			

F. *Kalium-Kupfer-Quecksilberchlorid.* — Eine verdünnte Lösung von Kaliumquecksilberchlorid b oder c (III, 856) mit Kupferchlorid versetzt, liefert bei freiwilligem Verdunsten Krystalle dieses Doppelsalzes. Hierauf schießt entweder Kaliumquecksilberchlorid oder Kupferchlorid an, je nachdem dieses oder jenes vorherrschte. Ein Ueberschuß eines dieser Salze ist nöthig, wenn das Doppelsalz schön krystallisiren soll. v. Bonsdorff. — Rhombische Krystalle von prismatischem Habitus. Combinationen von $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $P\bar{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 109^\circ 23'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= 70^\circ 5'$. Oft erscheinen auch 0P und unbestimmte prismatische Flächen in der Zone der Hauptaxe. Nordenskjöld bei v. Bonsdorff (*Pogg.* 33, 81). Stark glasglänzend, zwischen smaragd- und grasgrün, von hellgrüngelbem Pulver. Schmilzt in der Wärme, wird gelbbraun, entwickelt Wasser, dann Quecksilberchlorid. Hält sich an trockner Luft, färbt sich an feuchter durch Zersetzung gelblich, zerfließt an ganz feuchter unter Bildung feiner Nadeln, wohl von Kaliumquecksilberchlorid. Unter kaltem Wasser, welches sich dabei hellblau färbt, erhalten die Krystalle eine weiße schimmernde Oberfläche, wohl von gebildeten Nadeln des Doppelsalzes $KCl,HgCl^2,H^2O$. In kochendem Wasser lösen sie sich mit grasgrüner Farbe und krystallisiren unverändert bei warmem Abdampfen, aber bei raschem Abkühlen der Lösung schießt das meiste Kaliumquecksilberchlorid für sich an und die Flüssigkeit wird blau. Eben so verhält sich das Salz gegen kochenden wässrigen Weingeist; in absolutem löst es sich nicht. v. Bonsdorff (*Pogg.* 33, 81).

Krystallisirt.			v. Bonsdorff.	
			a.	b.
6 KCl	447	31,25	31,48	31,47
3 $HgCl^2$	813	56,84	56,95	57,56
$CuCl^2$	134,5	9,40	9,32	8,00
2 H^2O	36	2,51	2,25	3,07
$6KCl,3HgCl^2,CuCl^2,2H^2O$	1430,5	100,00	100,00	100,00

Bei Darstellung von a herrschte das Kupferchlorid, bei der von b das Kalium-Quecksilberchlorid vor. v. Bonsdorff.

Ueber ein antimonsaures Kupferoxyd haltendes Quecksilbererz s. Domeyko (*Ann. min.* [4] 6, 183. — Dessen: *Elementos de Miner.*, Santjago, 1860, 129); über ein anderes s. Rivot (*Ann. min.* [5] 6, 556). Das erstere scheint nach Dana (*Syst.* 5. Ed. 547) antimons. Kupferoxyd mit Schwefelquecksilber, das letztere antimons. Quecksilberoxyd mit Tellurquecksilber zu sein.

Messing wird von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht durchdrungen. Horsford. Nach Nicklès sind sowohl Messing als Bronze für Quecksilber durchdringlich.

Ueber den quecksilberhaltigen *Tetrahedrit* s. III, 732.

Fernere Verbindungen des Quecksilbers.

Mit allen folgenden Metallen.

DREI UND VIERZIGSTES KAPITEL.

SILBER.

Proust. *J. Phys.* 62, 211; *N. Gehl.* 1, 508.
J. S. Stas. *Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc.* Leipzig 1867.

Argentum, Luna, Diana. — Das Metall ist seit den ältesten Zeiten bekannt; das Chlorsilber und das salpeters. Silberoxyd kannten die Alchemisten.

Vorkommen. Ziemlich häufig, und zwar: Gediegen, häufig gold- und kupferhaltig, zuweilen antimon- oder quecksilberhaltig; als Schwefelsilber, Schwefelantimonsilber, Schwefelarsensilber, Schwefelantimonsilberblei, Schwefelsilbereisen, Schwefelsilberkupfer, Schwefelantimonsilberkupfer; im Tetrahedrit (III, 732), Bleiglanz, Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies, in der Zinkblende; als Jodsilber, Bromsilber, Chlorbromsilber und Chlorsilber; als Antimonsilber, Arsenantimonsilber, Wismuthsilber; als Selensilberblei, Selensilberkupfer; als Tellursilber, Tellursilbergold; im Nagyagit, Silberphyllinglanz; als Silberamalgam. — Schon Proust (*J. Phys.* 1787 u. 1799) erwähnt das Vorkommen von Silber im Meerwasser. Malaguti, Durocher u. Sarzeaud (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, 129; *J. B.* 1849, 612) fanden in 100 l Meerwasser 1 mg, ferner fanden sie Silber in geringer Menge in mehreren Fucusarten (*Fucus serratus* u. *F. ceramoïdes* enthalten 0,00001), im Seesalz und in chemischen Producten aus Seesalz, z. B. in der Soda und Salzsäure. Field (*Chem. Gaz.* 1857, 93; *J. B.* 1857, 251) bemerkte, daß Kupferbeschlag von Schiffen, die lange in See waren, weit silberreicher geworden war, seiner Ansicht nach durch Ausfällen von Silber; so auch Bleekrode (*Pogg.* 102, 478; *J. B.* 1857, 252), Tuld u. Piesse (*Cosmos* 12, 59; *Chem. Centr.* 1858, 189). Doch könnte (nach *Pogg.* 100, 349) auch durch Auflösen eines Theils das übrigbleibende Kupfer silberreicher geworden sein. Forchhammer (*Om Sövandets Bestanddele*, Kopenhagen 1859, 11) fand Silber in *Pocillopora alcicornis.* — In der Asche von Landpflanzen, deren unlöslicher Theil mehr Silber als der lösliche enthält; in der Ochsenblutasche; im Steinsalz und wahrscheinlich auch in den Steinkohlen. Malaguti, Durocher u. Sarzeaud.

Gewinnung. Das Silber des Handels wird gewonnen aus silberreichen Erzen, welche ihren Werth hauptsächlich ihrem Gehalt an Silber verdanken; aus natürlich vorkommenden Legirungen von Gold und Silber; und endlich aus silberhaltigen Blei-, Kupfererzen oder Schwefelkiesen; und zwar indem man entweder 1. eine Legirung von Silber mit Blei, oder 2. Silberamalgam darstellt, und hierauf das Silber vom Blei oder Quecksilber scheidet; oder 3. indem man durch hydrometallurgische Processe das Silber den in geeigneter Weise vorbereiteten Erzen entzieht.

1. Silberhaltiges Werkblei wird beim Verarbeiten von silberhaltigem Bleiglanz nach III, 203 erhalten oder durch Zusammenschmelzen von Silbererzen mit Blei oder Bleiglanz. Aus silberarmen Kupfererzen gewann man früher durch den Saigerproceß ebenfalls silberhaltiges Blei. Man schmolz das nach III, 585 dargestellte silberhaltige Schwarzkupfer mit der dreifachen Menge Blei zusammen, und trennte das erzeugte silberhaltige Blei durch Absaigern bei niedriger Temp. vom Saigerrückstande (*Kühnstock*), welcher neben Kupfer noch wenig Blei und Silber hält, und wenn er bei Luftzutritt geglüht wird bei diesem *Darren* noch etwas silber- und kupferhaltiges Blei abfließen läßt. Das auf eine dieser Weisen

gewonnene silberhaltige Werkblei wird a. der *Treibarbeit* unterworfen. Man erhitzt es auf dem aus Kalkmergel und ausgelaugter Holzasche geschlagenen Treibheerde, der mit einer aus Blech gefertigten und mit Thon ausgeschlagenen, abhebbaren Haube bedeckt ist, im oxydirenden Flammfeuer, wobei Blei und andere oxydirbare Metalle anfangs als unreineres strengflüssiges Oxyd, *Abstrich*, dann als reinere Bleiglätte theils abfließen, theils in den Heerd dringen, und das Silber als *Blicksilber* auf dem Heerde zurückbleibt. Es wird durch nochmaliges Schmelzen an der Luft, *Feinbrennen*, vom Rest der oxydirbaren Metalle befreit, hierdurch als *Feinsilber* erhalten und hält dann häufig noch Gold. Das Abtreiben ist bei einem Gehalt des Bleis von weniger als 0,12 Proc. an Silber nicht mehr lohnend. — b. Silberarmes Blei läßt sich durch Schmelzen und langsames Erkalten nach PATTINSON's Verfahren (III, 203) in einen fast silberfreien leichter krystallisirenden Antheil und in einen silberreicheren länger flüssig bleibenden scheiden und hierdurch vor der Treibarbeit anreichern. Man schöpft entweder bis $^7/_8$ vom Kesselvolum an silberarmen Bleikrystallen aus, oder man verhindert nach BOUDCHEN durch stetes Bewegen die Bildung größerer Krystallmassen, welche Silberblei einschließen würden, und zieht den angereicherten flüssig gebliebenen Antheil am Boden des Kessels ab. So läßt sich Blei, welches 0,009 Proc. Silber hält, noch mit Vortheil anreichern, doch hat die Concentration des Silbers im Blei bei 2,25 Proc. Silber ihre Grenze. REICH (*Freiberger Jahrb.* 1862; *J. B.* 1862, 643). — c. Fügt man zu geschmolzenem silberhaltigen Blei geschmolzenes Zink und läßt nach gehörigem Umrühren stehen, so vereinigt sich das Zink mit dem Silber, sammelt sich auf der Oberfläche des Bleis und kann nach dem Erstarren abgehoben werden. Man trennt das Zink vom Silber durch Abdestilliren und unterwirft das rückbleibende Silber nach Zusatz von Blei der Treibarbeit, PARKES, oder man oxydirt das Zink durch Glühen im Wasserdampfe und trennt das Zinkoxyd vom Silber durch Abschlämmen. CORDURIÉ. Siehe PARKES (*Dingl.* 119, 466; 123, 310; *J. B.* 1852, 764); GURLT (*Dingl.* 123, 305; *J. B.* 1852, 765); KARSTEN (*Karsten* u. *Dechen's Archiv* 25, 192; *J. B.* 1853, 728); MONTEFIORE-LEVY (*J. pr. Chem.* 62, 257; *J. B.* 1854, 773); BALBACK (*Mining and Smelting Mag.* 6, 81; *Chem. Centr.* 1865, 416). Abänderungen von PARKES' Verfahren: BLAGDEN (*Dingl.* 186, 474; *J. B.* 1867, 887); GRUNER (*Ann. Min.* [6] 13, 325; *J. B.* 1868, 908); BERGHOLZ (*Dingl.* 193, 226; *J. B.* 1869, 997); ferner *Dessen Entsilberung des Werkbleis mittelst Zink*, Göttingen 1871; auch *Wagner's Handbuch der chem. Technol.* 9. Aufl. Leipzig 1873, 1, 108.

2. Das Silber wird zuerst an Quecksilber gebunden, dann von diesem geschieden. *Amalgamation, Anquicken.* — a. Erze, welche nur gediegenes Silber enthalten, werden feingepocht mit Quecksilber bewegt. — b. Halten die Erze Schwefelsilber, so wird durch Behandlung mit Kochsalz Chlorsilber erzeugt und dieses durch Eisen reducirt. — α. *Altes Freiberger Verfahren.* Jetzt in Freiberg verlassen. Das feingepochte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt und geröstet, wodurch metallisches Silber, Chlorsilber und schwefels. Natron erzeugt werden. Man bewegt das Röstgut anhaltend mit Wasser und Eisen, wodurch das Chlorsilber reducirt wird, und zuletzt auch mit Quecksilber, welches das reducirte Silber aufnimmt. Die Trennung des Quecksilbers vom Silber erfolgt durch Auspressen des überschüssigen, wenig Silber enthaltenden Quecksilbers und durch Destillation des festen Amalgams in einem dem Horzowitzer sehr ähnlichen Apparate (III, 739).

Das zurückbleibende poröse Silber wird durch Abtreiben mit Blei oder auch durch Glühen an der Luft und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit. LAMPADIUS. S. besonders *Br. Kerl, Metallurg. Hüttenkunde* 1, 65; 3, 1. Abth. 217. — *β. Amerikanisches Verfahren.* Man läßt das feingemahlene, mit Wasser zum Schlamm angefeuchtete Erz bei gewöhnlicher Temperatur nach einander mit Kochsalz, geröstetem Kupferkies *(Magistral)* und Quecksilber monatelang durchtreten, scheidet das erzeugte Amalgam durch Schlämmen von dem erschöpften Erze, durch Auspressen vom überschüssigen Quecksilber und entfernt das Quecksilber durch Destillation. Hierbei bildet das bereits in den Erzen vorhandene Kochsalz mit dem schwefels. Kupfer- und Eisenoxyd des Magistrals schwefels. Natron, Kupferchlorid und Eisenchlorid. Beide Chloride verwandeln einen Theil des Schwefelsilbers unter Freiwerden von Schwefel in Chlorsilber ($Fe^2Cl^6 + Ag^2S = 2FeCl^2 + 2AgCl + S$ und $2CuCl^2 + Ag^2S = Cu^2Cl^2 + 2AgCl + S$), bilden Eisenchlorür und, falls überschüssiges Kochsalz vorhanden, Natriumkupferchlorür. Letzteres zersetzt sich mit einem anderen Theile des Schwefelsilbers in Kupfersulfür und Chlorsilber. Vorhandenes freies Silber wird durch das Kupferchlorid, vorhandenes schwefels. Silberoxyd durch das Kochsalz in Chlorsilber verwandelt. Das erzeugte Chlorsilber bleibt als Chlorsilbernatrium im Kochsalz gelöst und wird durch das Quecksilber in Silberamalgam und Kalomel zersetzt. BOUSSINGAULT *(Ann. Chim. Phys.* 51, 337). MALAGUTI u. DUROCHER *(Ann. Min.* [4] 17, 3, 245, 461; *J. B.* 1849, 629), FUCHS *(Wien. Akad. Ber.* Oct. 1850, 270; *J. B.* 1850, 632), KARSTEN *(Karsten's Arch.* 25, 174; *J. B.* 1852, 764), POUMARÈDE *(Compt. rend.* 57, 94; *J. B.* 1863, 723), LEMUHOT *(Ann. Min.* [5] 13, 447; *J. B.* 1858, 643), RIVOT *(Ann. Min.* [6] 18, 1; *J. B.* 1870, 1068), J. A. PHILIPPS *(The Mining and Metallurgy of Gold and Silver*, London 1867, 321). Schneller und vollständiger erfolgt die Extraction des Silbers, wenn man dem Quecksilber 1 bis 2 Proc. Natriumamalgam zusetzt. CROOKES *(Dingl.* 177, 476; *J. B.* 1865, 756). H. WURTZ *(Sill. Am. J.* [2] 41, 216; *J. B.* 1866, 833). E. SILLIMAN *(Chem. News* 14, 170; *J. B.* 1866, 834). So lassen sich auch Rothgiltig und ähnliche Silbererze verarbeiten, falls man mit heißem conc. Natriumkupferchlorür auszieht und dem Quecksilber (Blei- oder) Zinkamalgam zusetzt. L. EICH *(Berg- und hüttenm. Zeit.* 30, 29; *Chem. Centr.* 1871, 121).

3. *Hydrometallurgische Methoden.* a. Nach ZIERVOGEL's Verfahren gewinnt man aus silberhaltigen arsen- und antimonfreien Kupfererzen durch Schmelzen mit oder ohne Zuschlag Kupferstein, welchen man im feingepulverten Zustande im Flammofen bei 400 bis 450° röstet, wobei sich schweflige Säure entwickelt, Oxyde und schwefels. Salze zurückbleiben. Das Röstgut mischt man mit Kohle, erhitzt zuerst bei Luftabschluß, dann unter Luftzutritt auf 500 bis 550°, wobei die noch vorhandenen Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelsilbers oxydirt und die schwefels. Salze theilweis zerlegt werden. Hierauf erhitzt man im Flammfeuer auf 750 bis 770°, wobei der Rest des schwefels. Kupferoxyds und andere schwefels. Salze unter Entwicklung von Schwefelsäure zersetzt werden. Die Schwefelsäure verwandelt das Schwefelsilber in schwefels. Silberoxyd, welches man mit heißem Wasser auszieht und aus der Lösung durch Kupfer als Metall fällt. (S. *Moniteur industr.* 1847, 1165; *J. B.* 1847 u. 1848, 1024). STEINBECK *(Die Veränderungen des Mansfelder Kupfersteins beim Rösten*, Halle 1862). H. L. BUFF *(Lehrb. der anorgan. Chem.* Erlangen 1868, 369). — b. Nach AUGUSTIN's Verfahren röstet man (Arsen und Antimon haltende) Silbererze zuerst für sich, oder wenn nöthig unter Zusatz von Eisenvitriol, um schwefels. Silberoxyd, dann unter Zusatz von Kochsalz, um Chlorsilber zu bilden. Letzteres wird mit heißer Kochsalzlösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch Kupfer als

metallisches Silber gefällt. S. besonders GRÜTZNER (*Die Augustin'sche Silberextraction*, Braunschweig 1851), KOTSCHOUBEY. (*Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1856, Nr. 12; *Chem. Centr.* 1856, 339), PLATTNER (*Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1854, Nr. 16; *J. B.* 1854, 773). In England unterwirft man die Erze zuerst dem ZIERVOGEL'schen Verfahren und, falls die Entsilberung unvollständig geblieben ist, nachträglich dem AUGUSTIN'schen. — Statt der heißen Kochsalzlösung kann zum Ausziehen des Chlorsilbers auch unterschwefligs. Natron dienen.

Aus Schwarzkupfer gewinnt man das Silber durch Auflösen in warmer verdünnter Schwefelsäure unter Luftzutritt, wobei Silber und Gold in Staubform mit Arsen, Antimon, Kupfer, Gyps u. a. zurückbleiben. Dieser Silberschlamm wird mit Bleiglätte gemengt und zu Werkblei verschmolzen, aus dem dann der Treibproceß das Silber liefert.

Werden Schwefelkiese behufs Gewinnung von schwefliger Säure geröstet, so bleibt bei vielen Pyriten ein kupfer- und silberhaltiger Rückstand. Man röstet denselben in feingepulvertem Zustande mit Kochsalz, laugt aus, fällt Kupfer und Silber mit Eisen und behandelt den Niederschlag mit Schwefelsäure wie Schwarzkupfer. Beim Auslaugen mit heißem Wasser oder mit verdünnter Salzsäure finden sich über 94 Proc. alles Silbers in den ersten drei Auslaugungen, aus ihnen durch lösliche Jodmetalle zugleich mit schwefels. Bleioxyd und Kupfersalzen fällbar. Man entfernt letztere durch Waschen mit salzsaurem Wasser und zersetzt das Jodsilber durch Digestion mit metallischem Zink. CLAUDET's Verfahren, beschrieben von J. A. PHILIPPS (*Chem. News* 22, 184; *Chem. Centr.* 1870, 724; 1872, 39).

Reinigung des Silbers und Darstellung von reinem Silber aus kupferhaltigem gemünzten Silber. — 1. Man löst käufliches Feinsilber in sehr verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne, schmilzt und erhält die Masse geschmolzen, so lange noch Stickoxyde entweichen, wodurch etwa vorhandenes salpeters. Platinoxyd zerstört wird. (Auch salpeters. Kupferoxyd würde durch Schmelzen zerstört werden, doch bezieht sich diese Vorschrift nicht auf die Reinigung kupferreichen Silbers.) Hierauf löst man den salpetrigsaures und salpeters. Silberoxyd haltenden Rückstand in möglichst wenig Wasser, läßt absitzen, filtrirt, verdünnt mit 30 Maß filtrirtem Regenwasser und fällt durch überschüssige Salzsäure das Silber als Chlorsilber, welches mit salzsaurem, dann mit reinem Wasser gewaschen (nach STAS getrocknet, zerrieben, nochmals mit Salpetersalzsäure und mit Wasser gewaschen) und in einer der folg. Weisen reducirt wird. — a. Man kocht mit Zucker und Kalilauge. LEVOL (*Rev. scient.* 19, 101; *Berzel. J. B.* 25, 186). CASASECA (*Compt. rend.* 32, 686; *J. B.* 1851, 368). STAS reinigt die Kalilauge und die gesättigte Milchzuckerlösung von Metallen durch Schwefelwasserstoffkalium und entfernt den Schwefel durch frisch gefälltes Silberoxyd; dann digerirt Er das Chlorsilber mit dem Gemisch bei 70 bis 80°, bis das Silber chlorfrei ist, wäscht das graue Silber zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter reiner Schwefelsäure, schließlich mit ammoniakalischem Wasser, trocknet und schmilzt. Auch nach MOHR (*Ann. Pharm.* 66, 65; *J. B.* 1847 u. 1848, 450) ist die Reduction vollständig. BOLLEY (*Jahrb. pr. Pharm.* 18, 384; *J. B.* 1849, 289) wendet Rohrzucker und Kali oder Ammoniak an; das in der Hitze gefällte Silber wird mit heißem Wasser, dann mit heißer Essigsäure gewaschen. Nach BÖTTGER (*Dingl.* 136, 158; *J. B.* 1855, 418) wird das Chlorsilber beim Sieden mit 1 Th. Stärkezucker und mit einer Lösung von 1 Th. kohlens. Natron in 3 Wasser in wenigen Minuten vollständig reducirt. BOLLEY (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* 1858, 3, 128; *J. B.* 1859, 227) fand, daß auch bei längerem Kochen des aus 3 Th. Münzsilber dargestellten Chlorsilbers mit 6 Th. Natron von 1,25 spec. Gew., 1 Th. Glycerin oder

Honig und 4 Wasser etwas Chlorsilber unzersetzt blieb. Auch nach Kiesling (*Pharm. Vierteljahrssch.*; *J. B.* 1859, 227) bleibt etwa 1 Proc. Chlorsilber unzersetzt, welches sich erst beim Verdünnen der salpeters. Lösung abscheidet. Brunner (*Dingl.* 171, 363; *J. B.* 1864, 285) löst das feuchte Chlorsilber in Ammoniak, und tropft die Lösung in eine klare siedende Lösung von 5 Th. Stärkezucker und 15 Th. kohlens. Natron in 200 Wasser, jedoch so, daß das Sieden nicht unterbrochen wird, läßt noch einige Minuten kochen und wäscht anfangs mit verdünnter Salzlösung, dann mit Wasser. Das so dargestellte Silber ist ein hellgraues Pulver, welches bei 300° silberweiß wird. Eine ähnliche Vorschrift giebt C. A. Müller (*Arch. Pharm.* [2] 118, 85; *J. B.* 1864, 285). — b. Man stellt einen offenen, unten mit einer Blase verschlossenen Cylinder, welcher in Wasser vertheiltes Chlorsilber hält, auf eine unter Wasser befindliche Zinkplatte, von welcher ein Silber- oder Platindraht in das Wasser des Cylinders geleitet wird. Fischer (*Schw.* 20, 48). Erfordert gegen 8 Tage und eignet sich nur für kleine Mengen. Giese. Brunner (*Mitth. d. Berner naturf. Ges.* Nr. 224; *J. B.* 1852, 422) bringt das Chlorsilber in eine Schale von Silber, Kupfer oder Platin, welche äußerlich so mit Wachs überzogen ist, daß nur in der Mitte des Bodens ein runder Fleck frei bleibt und stellt sie auf eine Scheibe von amalgamirtem Zink, welche sich in einer größeren Schale befindet. Man gießt in den Apparat mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, so daß die kleinere Schale ganz in die Flüssigkeit versenkt ist, worauf die Reduction des Chlorsilbers nach 24 bis 48 Stunden beendigt ist. Ein etwaiger Rest von Chlorsilber wird mit Ammoniak ausgezogen. Ganz ähnlich verfährt Wandesleben (*Jahrb. pr. Pharm.* 25, 102; *J. B.* 1852, 423). — Bolley (*Schweiz. polyt. Zeitschr.* 1858, 3, 128; *J. B.* 1859, 227) schmilzt gut ausgewaschenes, scharf getrocknetes Chlorsilber im Porcellantiegel und zersetzt es durch 2 Bunsen'sche oder Grove'sche Elemente, indem ein als — Pol dienender Platindraht das Chlorsilber berührt, ein als + Pol dienender in verdünnte Schwefelsäure, welche den Tiegel fast füllt, eintaucht. — c. Man bringt das (geschmolzene) Chlorsilber mit Zink (oder Eisen) und angesäuertem Wasser zusammen, wäscht, nachdem die Reduction vollständig geworden, mit säurehaltigem und reinem Wasser und schmelzt mit Borax und Salpeter. Die Zersetzung durch Zink bleibt leicht unvollständig, auch bleibt etwas, nicht durch Salzsäure entfernbares Zink beim Silber, so wie sich auch die Unreinigkeiten des Zinks oder Eisens beimengen. Gregory. Mohr (*Ann. Pharm.* 66, 65; *J. B.* 1847 u. 1848, 449) zieht diese Methode allen anderen vor. — Gräger (*N. Jahrb. Pharm.* 29, 9; *J. B.* 1868, 271) zersetzt die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers durch überschüssiges Zink, was bei 125 g nur wenige Stunden erfordert, wäscht sorgfältig mit Wasser, digerirt mit conc. Salzsäure, bis das dunkelgraue Silber schmutzig weiß geworden, dann nach einander mit Wasser, Ammoniak und Wasser. Auch aus kupferhaltigen ammoniakalischen Lösungen wird, so lange Silber in der Lösung ist, fast kein Kupfer reducirt. Gräger. — Man kann auch das Chlorsilber durch Zusammenreiben mit der doppelten Menge Quecksilber und etwas Wasser zersetzen, das gebildete Amalgam nach dem Waschen glühen, und das rückständige Silber mit $^1/_{10}$ Th. Borax einschmelzen. — d. Man kocht das Chlorsilber mit Kalilauge von 1,25 spec. Gew., bis sich eine Probe nach dem Waschen völlig in Salpetersäure löslich zeigt, und glüht das gebildete Silberoxyd nach dem Waschen und Trocknen bis zum Zusammenschmelzen des Silbers. Das Oxyd wird, wenn es rein ist, für sich zu Metall eingeschmolzen; wenn es noch Chlorsilber hält, unter Zusatz von wenig kohlens. Kali; wegen der kleinen Menge des noch vorhandenen Chlorsilbers ist das Eindringen in den Tiegel und Verlust dadurch oder durch Spritzen nicht zu befürchten. W. Gregory (*Phil. Mag. J.* 22, 284). — Da beim Kochen mit Kalilauge das Chlorsilber leicht zusammenbackt, und so der Zersetzung entgeht, so ist es gut, dasselbe vorher mit Wasser zu zerreiben und so in die kochende Kalilauge einzutragen. Mohr. — e. Man glüht das Chlorsilber mit fixen oder kohlens. Alkalien oder alkalischen Erden. — *α*. Mit Kalk. 100 Th. Chlorsilber, 20 getrockneter Kalk, 4,2 Kohle. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 14, 319). Hierbei findet viel Verlust statt, Trommsdorff (*N. Tr.* 5, 2, 437), und selbst bei 3-maligem

Wiederholen des Verfahrens erhält man kein ganz reines Silber, sondern solches, das 0,00008 bis 0,00010 Kieselsäure und Eisenoxyd hält. STAS. — β. Mit 1 bis 2 Th. trocknem kohlens. Kali oder Natron (und 1/10 Salpeter. STAS). Unter Aufschäumen entwickeln sich Sauerstoff und Kohlensäure. $2AgCl + Na^2.O^2.CO = 2Ag + 2NaCl + O + CO^2$. Da das Chlorsilber vor seiner Zersetzung schmilzt und in die Poren des irdenen Tiegels dringt, so reducirt man in einem Glasgefäße, welches in einen hessischen Tiegel eingesetzt ist, nicht bis zum Schmelzen, oder besser man erhitzt im irdenen Tiegel zu Anfang nur bis zum dunklen Glühen und erst, wenn der größte Theil der Gase entwickelt ist, zum Schmelzen, oder überzieht das Innere des Tiegels mit kohlens. Natron und trägt das mit gleich viel kohlens. Kali gemischte Chlorsilber in Antheilen in den glühenden Tiegel. GMELIN. GIESE (*Scher. Ann.* 3, 141). MOHR wendet das leichter schmelzbare kohlens. Natronkali an. — Das so reducirte Silber hält zuweilen etwas Chlorsilber. PROUST. — f. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 3 Th. Chlorsilber und 1 Th. Colophonium, MOHR, von 2 Th. Chlorsilber und 1 Th. Holzkohle, WITTSTEIN (*Repert.* [3] 2, 1; *J. B.* 1848, 289), zuerst gelinde, wobei das Harz mit einer durch Salzsäure grüngefärbten Flamme verbrennt, dann stärker zum Schmelzen des Silbers, was man durch etwas Borax befördert. Die darüber befindliche Kohle ist silberfrei. MOHR (*Ann. Pharm.* 3, 331). MOHR und DUMÉNIL (*Arch. Pharm.* [2] 62, 161; *J. B.* 1850, 333) loben dieses Verfahren. Um dieses (oder das nach anderen Weisen reducirte) Silber in Barren zu erhalten, schmelzt man es mit 5 Proc. geglühtem Borax und 1/2 Proc. salpeters. Natron in unglasirten Porzellantiegeln und gießt in Formen aus, welche mit einem Brei von gebranntem und ungebranntem Kaolin ausgekleidet sind. Die erhaltenen Barren werden mit Sand gereinigt, mit reinem Aetzkali geglüht, um anhängenden Kaolin zu entfernen, und mit Wasser gewaschen. STAS.

2. Man löst kupferhaltiges gemünztes Silber in verdünnter Salpetersäure, verdampft und schmilzt das rückbleibende Salz wie oben (jedoch offenbar nur bis zur Entfernung der Stickoxyde und zur Zersetzung des salpeters. Platinoxydes, nicht des salpeters. Kupferoxyds), löst den Rückstand in Ammoniakwasser und verdünnt die durch Absitzen geklärte und filtrirte blaue Lösung auf das 50-fache ihres Silbergehalts. Hierauf versetzt man sie mit soviel einer Lösung von neutralem schwefligs. Ammoniumoxyd, wie nöthig ist, die Mischung beim Erhitzen zu entfärben und stellt 24 Stunden luftdicht verschlossen bei Seite. Indem das schwefligs. Ammoniak einen Theil des Kupferoxyds zu Kupferoxydul-Ammoniak und dieses wieder das Silberoxyd zu Metall reducirt, wird 1/3 des Silbers krystallisch abgeschieden, der Rest fällt nieder, wenn die decantirte blaue Flüssigkeit auf 60 bis 70° bis zur Entfärbung erhitzt wird. Das Silber wird durch Decantiren mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, mehrere Tage mit conc. Ammoniakwasser hingestellt (welches Kupfer aufnehmen würde, solches aber, falls die Silberlösung vor dem Fällen hinreichend verdünnt war, nicht vorfindet und nur etwas Silber löst), mit Wasser gewaschen, getrocknet und geschmolzen. STAS. Wendet man zur Reduction der ammoniakalischen Silberlösung mit MILLON u. COMMAILLE (*Compt. rend.* 56, 309; *J. B.* 1863, 283) Kupferchlorürammoniak an, so wird das Silber ebenfalls im feinvertheilten Zustande und rein niedergeschlagen, doch muß man eisenfreie Kupferlösung anwenden, da sich sonst dem Silber kaum wieder zu entfernendes Eisen beimengt. STAS. — 3. Man fällt die durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreite und wieder verdünnte Lösung des kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure durch überschüssiges kohlens. Natron in der Wärme, reducirt den Niederschlag durch Erhitzen mit Traubenzucker zu Silber und

Kupferoxydul und zieht nach dem Auswaschen das Kupferoxydul durch warmes kohlensaures Ammoniak aus. W. Wicke (*Ann. Pharm.* 98, 143; *J. B.* 1856, 411). Vermischt man die ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd mit reiner Kalilauge bis zur Abscheidung von Knallsilber, dann mit Milchzucker [verfährt also, wie bei Darst. von Liebig's Silberspiegeln (*Ann. Pharm.* 98, 132; *J. B.* 1856, 800)], so wird bei einer mehr als zehnprocentigen Lösung kein Spiegel, sondern ein violetter Niederschlag gebildet, den man waschen, durch Digestion mit Ammoniak vom Kupfer befreien und ohne Farbenveränderung trocknen kann und welcher durch Erhitzen auf 300 bis 350° weiß wird. Stas. — 4. Aus einer im Ueberschuß angewandten Lösung von salpeters. Silberoxyd in 100 Th. Wasser scheidet fein vertheilter Phosphor bei längerem Einwirken in der Kälte metallisches Silber, welches durch Digestion mit Ammoniakwasser und Schmelzen mit Borax und Salpeter völlig rein erhalten wird. Stas (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* 10, 233). — 5. Man löst 30 k kupfer- und bleihaltiges Silber in conc. Schwefelsäure, gießt die noch heiße Lösung in 140 bis 150 l auf 130° erhitzte Schwefelsäure von 58° B., läßt das schwefels. Blei absitzen, gießt die heiße Flüssigkeit ab und trägt das beim Erkalten sich abscheidende schwefels. Silberoxyd in 150 l heiße Eisenvitriollösung von 15 bis 30° B., wäscht, trocknet und schmelzt das Silber. Gutzkow (*Moniteur scient.* 1870, 128; *Chem. Centr.* 1870, 276). Aus salpetersaurem Silber scheidet Eisenvitriol eisenhaltigen Niederschlag, Gieske; auch wird dieses Silbersalz nicht vollständig oder nicht sogleich reducirt.

Aus Cyansilberammonium scheidet der galvanische Strom metallisches Silber. Um es rein zu erhalten, wendet Stas (*Bull. de l'Acad. r. de Belgique* 10, 233) einen positiven Pol von reiner Kohle an, als negativen Pol einen nach Liebig's Weise versilberten Porcellantiegel. Den + Pol umgiebt reines Cyansilber, welches sich in einem mit Salzsäure ausgewaschenen leinenen Beutel befindet. — Nicklès (*J. Pharm.* [3] 41, 277; *J. B.* 1862, 611) löst Chlorsilber in Cyankalium, zersetzt durch einen sehr schwachen Strom und wendet als — Pol einen aus einer leichtflüssigen Metalllegirung gegossenen Cylinder an, welcher nach der Reduction durch Wasserdampf ausgeschmolzen, eine Hülle von Silber zurückläßt. — Für galvanoplastische oder photographische Zwecke unbrauchbar gewordene Lösungen von Cyansilberkalium erwärmt man in einem eisernen Kessel, versetzt zur Umwandlung des freien Cyankaliums in Blutlaugensalz mit Eisenvitriol, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, macht nöthigenfalls alkalisch und versetzt mit Traubenzucker, bis die Lösung braungelb geworden ist. Der Niederschlag, nach dem Auswaschen und Glühen mit Salpetersäure übergossen, läßt Eisenoxyd zurück, während sich Silber löst. Gräger (*Polyt. Notizbl.* 28, 209; *Arch. Pharm.* [3] 3, 85). Oder man fällt die Cyansilberkaliumlösung mit oxals. Natron und reducirt den Niederschlag durch Erhitzen mit Soda (*Photogr. Arch.* 11, 24; *Chem. Centr.* 1870, 85).

Eigenschaften. Krystalle des tesseralen Systems. Beobachtet sind am natürlich vorkommenden Silber ∞O∞, O, ∞O, ∞O2, ∞O4, 3O3. Die Krystalle häufig durch Verkürzung nach einer trigonalen Axe oder durch ungleiche Ausdehnung einzelner Flächen sehr verzerrt. Häufig Zwillinge, welche eine Oktaederfläche gemein haben, auf welcher die Umdrehungsaxe senkrecht steht. Dauber (*Ann. Pharm.* 78, 68) beobachtete das Hexakisoktaeder 7O7/5 an Krystallen, welche aus salpeters. Silber galvanisch niedergeschlagen waren. Es waren Zwillinge nach dem eben angeführten Gesetze. In reinen Oktaedern beobachtete das Silber als Hüttenproduct Hausmann (*Abh. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 4; *J. B.* 1850, 26). Silber, welches in einer mit Wasser überlagerten conc. Lösung von salpeters. Silberoxyd steht, bekleidet sich an einzelnen Puncten mit feinen Silberdendriten. Hiller (*Ann. Pharm.* 85, 253; *J. B.* 1853, 335). Härte 2,5 bis 3. Das destillirte Silber wird von dem legirten geritzt. Christomanos. Elastisch; von hellem Klang; sehr streckbar und dehnbar; läßt sich in Platten von 0,00001 Zoll Dicke strecken; 1 Gran

Silber liefert einen 400 Fuß langen Draht. Von größerer Festigkeit als Kupfer, von geringerer als Palladium. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 304; *J. B.* 1850, 78). Ueber brüchiges Silber in erdgefundenen Gegenständen s. Schertel (*J. pr. Chem.* [2] 3, 317); Church (*Chem. News*, 243): Warrington (*Mem. Chem. Soc.* 2, 47, 1843); sämmtliche Angaben auch *Chem. Centr.* 1871, 386. Bruch hakig. Spec. Gew. des geschmolzenen Silbers 10,4282 Karsten, 10,474 Brisson, 10,481 Fahrenheit, 10,53 G. Rose, 10,424 bis 10,511 bei 13° (im Vacuum, das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1), Holzmann, des geschmiedeten 10,510 Brisson, 10,50 Musschenbroek; des unter dem Prägstock zusammengedrückten 10,57 G. Rose, des destillirten 10,575 Christomanos, des aus der salpeters. Auflösung durch Eisenvitriol gefällten 10,56 bis 10,62. G. Rose. — Im compacten Zustande das weißeste Metall, in fein vertheilter Gestalt oft von anderer Farbe, so nach (1),c matt dunkelgrau, nach (3) violett. Letzteres wird bei 300 bis 350° unter Erglühen weiß. Stas. S. auch (1) a. Nach (2) ist es mattgrau, bisweilen fast weiß, amorph und von so feinem Pulver, daß der Diameter des Korns nicht über 0,0025 mm beträgt. Millon u. Commaille. Das galvanisch oder durch Metalle abgeschiedene Silber erscheint häufig als schwarzes oder graues Pulver, aus einem Haufwerk von feinen mikroskopischen Nadeln bestehend. In dem grauen Pulver läßt sich der 6-seitige Stern erkennen, welcher aus aneinander gereihten Oktaedern und Combinationen von Oktaeder und Dodekaeder entstanden ist. Das schwarze wird beim Drücken mit dem Glasstabe glänzend silberweiß, durch verdünnte Säuren oder auch freiwillig schnell grau, ohne Formveränderung. Aus festem Chlor-, Brom- oder Jodsilber galvanisch oder durch Metalle abgeschieden erscheint das Silber körnig-pulverig, matt, porös und locker. Auch das aus Lösungen durch Eisenvitriol gefällte Silber ist körnig-pulverig, hier und da krystallisch. Bei der Reduktion durch organische Substanzen tritt es entweder körnig-pulverig, oder als glänzender Spiegel oder in beiden Formen zugleich auf. Aber selbst beim Zerdrücken des Spiegels zeigen die zerrissenen Ränder unter dem Mikroskop zackigen Bruch und Winkel von 90° und 120°. H. Vogel (*Berl. Akad. Ber.* 1862, 289; *J. B.* 1862, 223 f.). — Chenot (*Compt. rend.* 40, 969, 1230; *J. B.* 1855, 418) beschrieb eine heftige Explosion, bei Einwirkung von 300 Atmosphären Druck auf feinzertheiltes Silber hervorgerufen. — In sehr dünnen Schichten auf Glas gefällt, oder als sehr feines Pulver aus einer Flüssigkeit abgeschieden, läßt das Silber das Licht mit violetter Farbe hindurch. — Dünne Silberspiegel lassen einen Theil des Lichts mit bläulicher Farbe hindurch. Foucault (*Compt. rend.* 63, 413; *J. B.* 1866, 75). Nach Bothe (*J. pr. Chem.* 92, 191; *J. B.* 1864, 775) versilbertes Glas ist mit tief blauer Farbe durchscheinend. Vollkommen reines Silber ist in sehr dünner Schicht mit bläulich-grüner, in etwas dickerer mit gelber bis gelbbrauner Farbe durchsichtig. Christomanos (*Anal. Zeitschr.* 7, 299; *J. B.* 1868, 272). Zur Bildung solcher Ueberzüge löst Christomanos das Metall in heißer Cyankaliumlösung und taucht in die noch 60 bis 70° warme Flüssigkeit eine etwas stärker erhitzte Glasröhre. In solchen Röhren mit sehr dünner Silberschicht verpufft Chlorknallgas im Sonnenlichte sogleich, bei etwas dickerer Schicht erfolgt die Vereinigung der Gase erst nach Stunden ohne Explosion.

Schweißbar. Das aus Chlorsilber durch Zink reducirte Silber läßt sich wie Platin schweißen. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Schmilzt bei 999° C. Prinsep, bei 1000° Pouillet, bei 1034° Guyton-Morveau, bei 1223° Daniell, bei 960° (früher), 916° (später) Becquerel (*Compt. rend.* 55, 826;

57, 855; *J. B.* 1862, 17; 1863, 25), bei 1040° v. RIEMSDYK (*Chem. News* 20, 32; *J. B.* 1869, 993), und zeigt im Flusse einen stärkeren Glanz. Nach PERSOZ (*Chim. molecul.* 240) schwimmen Silberstücke auf geschmolzenem Silber; eine den täglichen Erfahrungen der Hüttenleute widersprechende Angabe. Auch LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 55) sah unter geschmolzenem Silber, welches um das Spratzen zu vermeiden, möglichst wenig erhitzt war, häufig noch ungeschmolzenes Metall.

Reines Silber bewahrt beim Schmelzen an der Luft seinen spiegelnden Glanz; selbst bei der Temp. seines Siedepunctes bedeckt es sich weder mit Flecken, noch färbt es sich oder erzeugt einen gefärbten Dampf. STAS. Vergl. unten. Eine Verflüchtigung ist bei Temperaturen, die weit über seinem Schmelzpuncte liegen, nicht bemerkbar, daher auch reines Silber ohne Verlust cupellirt werden kann, GAY-LUSSAC; aber bei anfangender Weißgluth verliert es im offenen Tiegel jede Stunde etwa 1 Proc. an Gewicht, außer wenn es ganz mit Kohlenstaub bedeckt ist. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 16, 204). Noch rascher verflüchtigt es sich bei der durch den Strom von 600 Bunsen'schen Elementen erzeugten Temperatur. DESPRETZ (*Compt. rend.* 48, 362; *J. B.* 1858, 17). Bei der stärksten Hitze des etwas vorherrschenden Sauerstoff enthaltenden Knallgasgebläses kocht es im Kalktiegel wie Quecksilber und verflüchtigt sich als Oxyddampf, welcher sich zu hellgelbem Beschlage verdichtet. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 385; *J. B.* 1859, 256). Verbindet man die Höhlung des Marmorkalktiegels durch eine geneigte Furche mit einer zweiten, als Vorlage dienenden Höhlung, und erhitzt mit Hülfe des Knallgaslöthrohrs, so können 50 g Silber in 10 bis 15 Minuten destillirt werden, ohne irgend einen Rückstand zu lassen. STAS. Hierbei treten folgende Erscheinungen ein. Das zum lebhaften Kochen erhitzte Silber ertheilt der Flamme anfangs die Natronreaction, zeigt dann einen blaßblauen oder auch (vielleicht wegen Anwesenheit von Strontian oder Lithion im Marmor) purpurfarbenen Dampf, welcher dem Kalk eine beim Erhitzen wieder verschwindende dunkelgelbe Färbung ertheilt. Nachdem diese Erscheinungen verschwunden sind, und während der Destillation wird ein Theil des Silbers als blaßblauer Dampf durch den Leuchtgasstrom mit fortgerissen, welcher sich in die Luft verbreitet, sie trübt und ihr einen metallischen Geschmack ertheilt. Der Silberdampf hinterläßt da wo er hindurchgegangen einen blaßgelben oder dunkelgelben Beschlag. STAS. Nach älteren Angaben verbrennt das Silber im Knallgasgebläse mit grünlichem Lichte und setzt an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver ab, aber nach STAS deutet die grünliche Färbung (auch wohl das braune Pulver) auf Kupfergehalt des Silbers. Aus kupferhaltigem Silber destillirt ein Theil des Kupfers mit dem Silber, auch der Rückstand hält Kupfer, aber meist oxydirt. CHRISTOMANOS. Ueber die Flüchtigkeit des Silbers s. auch NAPIER (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 168; *J. B.* 1858, 643); MAKINS (*Das.* 13, 97; *J. B.* 1860, 667); ELSNER (*Dessen Chem. techn. Mittheil.* 1857 u. 1858, 36; *J. B.* 1866, 35). Beim Schmelzen an der Luft oder unter Salpeter absorbirt das Silber Sauerstoffgas, welches beim Erstarren des Silbers wieder entweicht und falls die Oberfläche zuerst erstarrt ist, einen Theil der geschmolzenen inneren Masse in Kugeln oder Auswüchsen hervortreibt. *Spratzen des Silbers.* Kohlenpulver entzieht dem schmelzenden Silber den Sauerstoff und nimmt ihm die Eigenschaft, bei raschem Abkühlen zu spratzen. S. LUCAS (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402; *Schw.* 53, 187; *Berzel. J. B.* 1, 57). 8 g an der Luft geschmolzenes Silber entwickeln beim Erstarren 7,8 cbcm Sauerstoff. CHEVILLOT (*Ann. Chim. Phys.* 13, 299; *Schw.* 53, 190; *Berzel. J. B.* 1, 58). — Wirft man auf schmelzendes Silber während 1/2 Stunde kleine Mengen Salpeter, so entwickelt 1 Maß dieses Silbers 22 M. Sauerstoff und er-

hält eine rauhe, runzliche Oberfläche. GAY-LUSSAC. Hier könnte ein Theil des Sauerstoffs vom gebildeten Kaliumhyperoxyd herrühren. GMELIN. — Leitet man über in einem Porcellanrohr schmelzendes Silber 1/2 Stunde Sauerstoff, verschließt und läßt erkalten, so entsteht anfangs in der Röhre eine Leere, durch das Aufsteigen der Sperrflüssigkeit bemerkbar, bis sich beim Erstarren des Silbers viel Sauerstoff entwickelt. — Tropft man an der Luft geschmolzenes Silber in Wasser, so entwickelt jeder Tropfen große Blasen von Sauerstoff. Wenig Kupfer vermindert die Absorption des Sauerstoffs und einige Proc. (5 Proc. CHEVILLOT) heben sie völlig auf; eben so wirken Blei und Gold. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 45, 221; *Berzel. J. B.* 11, 141). — An der Luft geschmolzenes Silber schäumt bei Zusatz von wenigstens ebenso viel Gold stark auf, indem aller aufgenommene Sauerstoff entweicht. LEVOL (*Compt. rend.* 35, 63; *J. B.* 1852, 423). Eine Legirung von gleichen Theilen Silber und Gold spratzt erst nach Zusatz von mehr Silber. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 55): Vergl. auch Gold und Silber. — Unter einer Decke von Kochsalz oder Pottasche geschmolzenes Silber erstarrt ohne zu spratzen; auch chlors. Kali bewirkt kein Spratzen, da es allen Sauerstoff entwickelt hat, bevor das Silber geschmolzen ist, ebensowenig Braunstein, welchen man der schmelzenden Kochsalzdecke zufügt, bis sie dickflüssig geworden ist. Wirft man auf die geschmolzene, 3 bis 4 Zoll dicke Kochsalzschicht, unter welcher Silber schmilzt, etwas salpeters. Kali oder Natron oder zweifach-chroms. Kali, so tritt das Spratzen des Silbers bei langsamem Erkalten ein. Bei der Reduction des Chlorsilbers durch Soda tritt es desshalb nicht ein, weil schon vor dem Schmelzen des Silbers aller Sauerstoff entwichen ist. H. ROSE (*Pogg.* 68, 283).

Silberdraht entwickelt, für sich erhitzt, 0,29 Maß fast reine Kohlensäure; er absorbirt in der Glühhitze 0,211 Maß Wasserstoff, 0,745 Sauerstoff, aus der Luft 0,545 Sauerstoff. Aus Silberoxyd reducirtes, gefrittetes Metall absorbirt 6,15 bis 7,47 Maß Sauerstoff, 0,907 bis 0,938 Wasserstoff, 0,486 bis 0,545 Kohlensäure und 0,15 Kohlenoxyd, wenn es in diesen Gasen geglüht wird. Blattsilber absorbirt an der Luft geglüht 1,37 Maß Sauerstoff, 0,20 Stickstoff, 0,04 Kohlensäure. Es bewahrt die Farbe und den Glanz des reinen Metalls und hält den Sauerstoff bei allen Temperaturen unter der Rothgluth zurück. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 503; *J. B.* 1866, 51).

Das Silber ist einwerthig (vielleicht auch in seltenen Fällen mehrwerthig [Ag^4O]). Atomgewicht 107,9256 bis 107,930. STAS. Das Atomgewicht wurde zugleich mit dem des Chlors und Kaliums bestimmt s. I, 2, 349, wo PENNY (*Phil. Trans.* 1839, 13), statt PENNY (*Phil. Trans.* 4, 129) zu lesen ist, und Kalium.

Verbindungen des Silbers.

Silber und Sauerstoff.

A. *Silberoxydul.* Ag^4O. — a. *Wasserfrei:* — 1. Aus der Lösung des Silberoxyds in wässrigem Ammoniak scheidet sich an der Luft graues, glänzendes, im durchfallenden Lichte lebhaft gelbes Silberoxydul, welches beim Erhitzen schmilzt und in 108 Th. Silber auf 5,4 Sauerstoff zerfällt. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; *Ann. Chim. Phys.* 9, 107). Hier geht der Bildung von Oxydul die von kohlens. Silberoxyd voraus, welches dann durch das Licht reducirt wird. H. VOGEL (*J. pr. Chem.* 87, 288; *J. B.* 1862, 228). — 2. Viele Silberoxydsalze werden in ammoniakalischer Lösung, oder im festen Zustande durch Wasserstoff zu Oxydulsalzen reducirt. So wirkt Einleiten von Wasserstoff in die kalte ammoniakalische Lösung von chroms. Silberoxyd und in die warme ammoniakalische Lösung von molybdäns. oder wolframs. Silberoxyd. WÖHLER (*Ann.*

Pharm. 114, 119; *J. B.* 1861, 200). Oxals., melliths. und citronsaures Silberoxyd färben sich bei 100° im Wasserstoffstrome gelb bis braun; die dunkelweinrothe Lösung des citrons. Silberoxyduls in Wasser giebt mit Kali einen schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Druck dunklen Metallglanz annimmt. Er zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoff und Metall, mit Sauerstoffsäuren in Oxydlösung und Metall, mit Salzsäure bildet er ein graues Pulver, vielleicht Silberchlorür. Wöhler (*Ann. Pharm.* 30, 1; *Pogg.* 46, 629). — 3. Arsens. und orthophosphors. Silberoxyd werden durch Eisenvitriol sogleich zu einem schwarzen Pulver von Silberoxydul mit metallischem Silber, Wöhler; wässriges salpeters. Silberoxyd wird durch Kupferoxydulhydrat unter Bildung von Silberoxydul geschwärzt, Geuther; aus ammoniakalischem schwefels. oder salpeters. Silberoxyd scheiden schwefels. Manganoxydul, Eisenoxydul oder Kobaltoxydul Verbindungen, welche Silberoxydul halten (s. Silber mit den genannten Metallen); alkalisches Zinnchlorür erzeugt mit salpeters. Silberoxyd, H. Rose, Antimonoxyd mit salpeters. Silberoxyd-Ammoniak, Bunsen, schwarzes Silberoxydul. Bei wiederholtem Kochen von arsenigs. Silberoxyd mit conc. Natronlauge geht Arsensäure in Lösung, während ein Gemenge von Silber und Silberoxydul als schweres schwarzes Pulver bleibt, welches unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt und durch Salzsäure zu einem Gemenge von Metall und Chlorsilber wird. $2Ag^3.O^3.As = Ag^4O + Ag^2 + As^2O^5$. Auch beim Erhitzen für sich schwärzt sich das arsenigs. Silberoxyd durch vorübergehende Bildung von Silberoxydul; hierauf sublimirt arsenige Säure, und Ammoniak zieht jetzt aus dem Rückstande arsens. Silberoxyd mit Hinterlassung von Silber: $4Ag^3.O^3.As = Ag^4O + Ag^2 + 2(Ag^3.O^3.AsO) + As^2O^3$. Wöhler (*Ann. Pharm.* 101, 363; *J. B.* 1857, 256).

b. *Gewässert.* — Blankes Silberblech entwickelt in vollkommen neutraler Wasserstoffhyperoxydlösung Sauerstoff und geht allmählich als Oxydul in Lösung: $2Ag^2 + H^2O^2 = Ag^4.O^2.H^2$. Dabei bildet sich auf dem Blech ein grauweißer Ueberzug und gleichzeitig entsteht wenig eines blaugrauen Niederschlages. Die Lösung wird beim Stehen an der Luft braunroth, ähnlich den Kobaltoxydulsalzen, zeigt sich durch ausgeschiedenes feingetheiltes Metall getrübt und setzt beim Verdampfen eine farblose mikroskopisch-krystallische Substanz ab. Aus der zur Trockne gebrachten Masse zieht Wasser Silberoxydhydrat und läßt krystallisches, roth durchscheinendes Silber: $Ag^4.O^2.H^2. = Ag^2 + 2Ag.O.H.$ Die Oxydullösung giebt mit Kalihydrat eine schwarzbraune Fällung, vielleicht von Silberoxydul, mit Salzsäure erst nach einiger Zeit einen aus Silber und Chlorsilber bestehenden Niederschlag: $Ag^4.O^2.H^2 + 2HCl = 2H^2O + 2AgCl + Ag^2$. Sie erzeugt mit Schwefelwasserstoff keine Fällung, aber scheidet beim Verdampfen Silber ab. — Auch bei Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Silberoxyd entstehen unter Sauerstoffentwicklung Silber und Silberoxydulhydrat. Weltzien (*Ann. Pharm.* 142, 105; *J. B.* 1866, 261).

B. *Silberoxyd.* Ag^2O. — *Bildung.* 1. Das Silber oxydirt sich bei einer bis zum Sieden desselben gehenden Temp. weder an trockner, noch an feuchter Luft, aber bildet, wenn es im Leuchtgassauerstoffgebläse mit überschüssigem Sauerstoff bis weit über seine Verdampfungstemp. erhitzt wird, einen gelben Beschlag von Silberoxyd. S. oben. — Es zersetzt darübergeleiteten Wasserdampf erst in der Weißglühhitze, indem es etwas Wasserstoff entwickelt und erhält durch den aufgenommenen Sauerstoff das Vermögen zu spratzen. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 367). Wohl ein einfaches Dissociationsphänomen. — 2. Leitet man durch Wasser, welches salpeters. Kali gelöst enthält, den durch einige Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom, unter Anwendung einer Silberplatte als positiven Pol, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit hellbraunem aufgeschlämmten Silberoxyd. Wöhler (*Ann. Pharm.* 146, 264; *J. B.* 1868, 192). — 3. Durch Salzbildung zersetzt das Silber die Schwefelsäure

in der Siedhitze, die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Kali an der Luft wird es weniger oxydirt als Platin. — 4. Es löst sich in kochendem schwefels. Eisenoxyd, indem sich schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Silberoxyd bilden, und scheidet sich beim Erkalten unter Wiedererzeugung des schwefels. Eisenoxyds wieder metallisch ab. $Fe^2.O^6.(SO^3)^3 + Ag^2 = 2Fe.O^2.SO^2 + Ag^2.O^2.SO^2$. — Verfährt man bei nicht abgeschlossener Luft, so bleibt bei jedesmaligem Erkalten ein Theil des Silbers gelöst, besonders wenn die Flüssigkeit viel freie Schwefelsäure hält; denn ein Theil des in der Hitze erzeugten schwefels. Eisenoxyduls verwandelt sich, besonders schnell bei Säureüberschuß, in schwefels. Eisenoxyd und kann dann beim Erkalten nichts mehr zur Fällung des Silbers beitragen. Ohnehin löst schwefels. Eisenoxyd (besonders in verdünnter Lösung, J. THOMSEN) schon in der Kälte etwas Silber, durch Kochsalz oder Eisenvitriol fällbar; besonders schnell und reichlich bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, indem das Eisenoxyd, welches an das Silber Sauerstoff abgegeben hat, ihn dann um so schneller aus der Luft wieder aufnimmt. WETZLAR (*Schw.* 53, 94). Das sich beim Erkalten niederschlagende Silber hält basisch-schwefels. Eisenoxyd, die darüber stehende Flüssigkeit Eisenoxyd, Eisenoxydul und Silberoxyd. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 20, 362). — 5. Bei einer Temperatur, bei welcher Glas weich wird, absorbirt feinzertheiltes Silber Sauerstoff und beschlägt das Glas mit gelbem bis gelbbraunem kiesels. Silberoxyd. STAS. — 6. Beim Erhitzen des kohlens. Silberoxyds auf 200° (225° JOULIN) bleibt Silberoxyd. H. ROSE.

Darstellung. 1. Man fällt wässriges salpeters. Silberoxyd durch salzsäurefreies Kali oder Barytwasser, wäscht den Niederschlag und trocknet bei gelinder Wärme. — 2. Man kocht frischgefälltes noch feuchtes Chlorsilber mit überschüssiger Kalilauge von 1,25 bis 1,3 spec. Gewicht, wäscht und trocknet. GREGORY. Das Chlorsilber darf nicht im Mörser gerieben werden, weil es zusammenbackt und schwieriger zersetzbar wird. Man kocht, bis eine Probe nach dem Auswaschen sich völlig in Salpetersäure löslich zeigt; ist dieses nach 10 Minuten langem Kochen noch nicht der Fall, so gießt man die Lauge ab, zerreibt das Oxyd im Mörser, was jetzt zulässig ist, und kocht es wieder 5 Minuten lang mit der alten oder mit frischer Kalilauge. Bisweilen ist es noch einmal nöthig, die Lauge zu decantiren, das Oxyd zu zerreiben und nochmals zu kochen. GREGORY. Ueber die Schwierigkeit das Silberoxyd vollständig vom Kali zu befreien s. besonders STAS (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 103 f.). — Fällt man die Lösung von 1 g salpeters. Silberoxyd in 15 g Wasser durch 1,156 g reines Natronhydrat, in 20 g Wasser gelöst, versetzt tropfenweise mit Ammoniak bis zur Lösung und verdunstet die Flüssigkeit, so bildet sich eine violette, am Licht dunkel werdende Haut von krystallischem Oxyd und nach einigen Wochen kohlens. Silberoxyd. H. VOGEL. (Vergl. Silberoxydul [III, 906]).

Eigenschaften. Nach Darstellung (1) braunes Pulver, nach dem Trocknen zwischen 60 bis 80° fast schwarz, BERZELIUS, von 7,143 HERAPATH, 7,250 P. BOULLAY, 8,2558 KARSTEN, spec. Gewicht, und von widrig metallischem Geschmack. PROUST, BUCHOLZ. Nach (2) sehr zartes, rein oder bläulich schwarzes Pulver.. GREGORY. Nach VOGEL's Weise werden mikroskopische Kreuze oder 3-, 4- und 6-strahlige Sterne erhalten, anscheinend dem regulären System angehörend. — Das durch nicht hinreichendes Kalkwasser gefällte, noch feuchte Silberoxyd zieht Kohlensäure aus der Luft an; bei 100° getrocknet hat es alles Wasser verloren und dafür über 2,6 Proc. Kohlensäure aufgenommen. Es bildet somit kein Hydrat. H. ROSE (*Pogg.* 85, 304; *J. B.* 1852, 309). Nach SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 168) hält das bei 50° getrocknete Oxyd 2,3 Proc. Wasser, welches bei 100° völlig entweicht. — Feuch-

tes Silberoxyd bildet mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkalimetalle Chlor-, Brom- oder Jodsilber und freies Alkali, beim Kochen regenerirt sich das Chloralkalimetall wieder theilweise; halbgesättigt-kohlens. Alkalien werden in Berührung mit Silberoxyd zu gesättigten; schwefels. Alkalien werden dadurch nicht verändert, die wässrigen salpeters. Alkalien lösen etwas Silberoxyd. Die Chloride der alkalischen Erden werden wie die der Chloralkalimetalle zersetzt. Salpeters. Baryt, nicht aber salpeters. Kalk, löst reichliche Mengen Silberoxyd, ohne Fällung von Baryt. Chlormagnesium wird vollständig gefällt, salpeters. oder schwefels. Magnesia werden nicht verändert. Thonerde und Beryllerde werden vollständig, Yttererde aus dem schwefels. Salz bei gewöhnlicher Temp. nicht ganz vollständig gefällt. Ueber das Verhalten der Mangan- und Eisenoxydulsalze s. Silber und Mangan, Silber und Eisen. Vollständig gefällt werden: Eisen-, Chrom-, Wismuth-, Quecksilber-, Kupfer- und Zinkoxyd, Kobaltoxydul; unvollständig: Kadmium-, Blei- und Nickeloxyd. H. Rose (*Berlin. Akad. Ber.* 1857, 245; *J. B.* 1857, 252). — Das Silberoxyd löst sich etwas in Wasser und ertheilt ihm metallischen Geschmack. Bucholz (*Beitr.* 2, 5), und alkalische Reaction. Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 356). 1 Th. Silberoxyd löst sich in 3000 Th. Wasser. Die Lösung wird durch Haloidsalze und phosphors. Natron zersetzt. Bineau (*Compt. rend.* 41, 509; *J. B.* 1855, 296). Die Lösung färbt sich im Lichte röthlich, trübt sich mit weniger Kohlensäure und klärt sich wieder mit mehr. Wetzlar (*Schw.* 53, 102). Auch das mit nicht hinreichendem Kalkwasser gefällte und ausgewaschene Oxyd reagirt alkalisch. A. Vogel (*N. Repert. Pharm.* 20, 93; *Chem. Centr.* 1871, 226). — Zersetzt sich am Licht oder in der Glühhitze in Sauerstoff und Silber, nach Rose (*Pogg.* 85, 317; *J. B.* 1852, 409) fängt es schon bei 250° an, seinen Sauerstoff zu verlieren. Dies bestätigt Joulin (*Bull. soc. chim.* [2] 19, 349). Bei 250° ist die Tension des entwickelten Sauerstoffs sehr schwach, bei 300° ist die Zersetzung vollständig. Wird durch Wasserstoff schon bei 100° zu Metall reducirt. Wöhler (*Ann. Pharm.* 30, 4). Trocknes Silberoxyd bedingt die Entzündung folgender Stoffe beim Zusammenreiben, zum Theil selbst auf Papier: Goldschwefel, schwarzes Schwefelantimon, Realgar, Auripigment, Schwefelmilch, Selen, amorpher Phosphor, Gerbsäure. Mit Kreosot befeuchtet, entzündet er dieses unter Funkensprühen. R. Böttger (*Jahrb. d. Frankf. phys. Ver.* 1861 u. 1862, 68; *J. B.* 1863, 284). — Es tritt an wässrige phosphorige Säure den Sauerstoff ab, und wird im frischgefällten Zustande durch wässrige schweflige Säure selbst in der Wärme nur unvollständig in Metall und sich lösendes schwefels. Silberoxyd zersetzt. A. Vogel. Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer, nicht aber Eisen und Quecksilber reduciren das unter Wasser vertheilte Oxyd. Fischer (*Pogg.* 10, 605). Liefert unter wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoff und wenig Chlor. Balard. In Wasser vertheilt bildet es mit Jod Jodsilber und Jodsäure, welche letztere bei überschüssigem Jod theilweise im freien Zustande auftritt. Naquet (*Bull. soc. chim.* 27. Janv. 1860; *J. B.* 1860, 201); mit Chlor Chlorsilber, unterchlorige Säure, unterchlorigs. Silberoxyd und chlorsaures Silberoxyd. Stas. Vergl. chlors. Silberoxyd.

		Berzelius.				Thomson.		Gay-Lussac.	Val.
			früher	später			Davy.	u. Thenard.	Rose.
2 Ag	216	93,119	93,075	93,103	93,112	93,2	93,1	92,937	91,38
O	16	6,881	6,925	6,897	6,888	6,8	6,9	7,063	8,62
Ag^2O	232	100,000	100,000	100,000	100,000	100,0	100,0	100,000	100,00

Silberoxydsalze. Die Affinität des Silberoxyds zu den Säuren ist größer, als die des Kupfer- und Zinkoxyds. Man bereitet die Silberoxydsalze durch

lösen des Metalls in Schwefel- oder Salpetersäure, durch Auflösen des Oxyds oder durch Doppelzersetzung. Auch Silbersalze ungefärbter Säuren zeigen charakteristische Farben, andere Silbersalze sind ungefärbt. Einige schwärzen sich am Lichte, andere erleiden selbst im Sonnenlicht keine Veränderung, wenn sie vor Staub oder anderen organischen Stoffen geschützt sind. Viele Silbersalze, so das chlors., broms., jods. und salpeters. Silberoxyd verändern sich in kurzer Zeit im leeren Raum (bei einer Tension von 0,5 mm) durch Einwirkung spurweise vorhandener organischer Substanzen, z. B. durch Zersetzungsproducte des Fetts, mit welchem der Rand der Glocke bestrichen ist. STAS. Die löslichen Salze reagiren neutral, schmecken sehr metallisch nnd wirken scharf giftig. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist und lassen Silber; mit kohlens. Natron vor dem Löthrohr geben sie sämmtlich ein Silberkorn. Gegen Borax und Phosphorsalz zeigen sie das Verhalten des Silberoxyds. Folgende Stoffe fällen aus den Silberlösungen Metall: Wasserstoff. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd scheidet Wasserstoff im Sonnenlichte Silber. RENAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 159). Unter Druck scheidet Wasserstoff aus ammoniakalischer Chlorsilberlösung graues Silberpulver, aus einer Lösung von salpeters. Silberoxyd dünne krystallische Häute von Silber, aus verdünntem (nicht aus gesättigtem) schwefels. Silberoxyd einen Metallspiegel und gleichzeitig ein dunkelgraues Pulver, das beim Erhitzen unter Gasentwicklung zu Metall wird. BEKETOFF (*Compt. rend.* 48, 442; *J. B.* 1859, 66). Die Lösung von 1 Th. schwefels. Silberoxyd in 350 Wasser bleibt bei Einwirkung von Wasserstoff bei 4,75 Atm. Druck nach mehreren Tagen unverändert, bei 6 Atm. tritt schwache, erst bei 14 Atm. tritt nach einem Tage theilweise Reduction ein. Bei 1 Th. Salz auf 50 Wasser erfolgt die Reduction erst bei 23 Atm. Druck. BEKETOFF (*J. B.* 1865, 13). — Bei mehrstündigem Einleiten von reinem Wasserstoff in Lösungen von salpeters., schwefels. oder essigs. Silberoxyd bildet sich wenig hellgraues Metall. BRUNNER (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 124). Salpeters. Silberoxyd wird durch Wasserstoff nur dann reducirt, wenn es durch Schmelzen alkalisch geworden ist. PELLET (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 656). — Schwedisches Filtrirpapier, mit einem Sauerstoffsalz des Silbers getränkt (salpeters., schwefligs., schwefels., kohlens., arsenigs., phosphors., essigs.) wird durch Wasserstoff augenblicklich geschwärzt, bei Anwendung der Haloidsalze dagegen nicht. RENAULT (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 388). — Ueber die Einwirkung des s. g. Ozonwasserstoffs auf Silbersalze s. I, 2, 41. — Phosphor. Die verdünnte salpeters. Lösung wird schneller reducirt als die conc. Der durch Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff in neutralem salpeters. Silberoxyd entstehende Niederschlag hält Phosphor; gleichzeitig bleibt etwa 1/3 des eingeleiteten Phosphors als Phosphorsäure in Lösung. FRESENIUS u. NEUBAUER (*Anal. Zeitschr.* 1, 340; *J. B.* 1862, 229). Gegen mit Phosphordampf gesättigtes Gas verhalten sich die Sauerstoffsalze und Haloidsalze des Silbers wie gegen Wasserstoff. RENAULT. S. o. — Eine mit einem Silberstreifen umwundene Phosphorstange überzieht sich in einer ziemlich conc. Lösung von salpeters. Silberoxyd nach einigen Wochen mit äußerst glänzendem krystallischem Silber. Der Phosphor ist nur oberflächlich mit einer dünnen Schicht dunklen Phosphorsilbers bedeckt. W. WICKE (*Ann. Pharm.* 82, 145; *J. B.* 1852, 333). — Flüssiger Schwefelphosphor fällt ein olivengrünes, nicht metallisches Pulver. BOECK. Dagegen bildet Phosphoroxyd Phosphorsilber und phosphors. Silberoxyd. LEVERRIER. — Unterphosphorige Säure. DULONG. Schon in der Kälte, ohne Freiwerden von Wasserstoff. WURTZ. — Phosphorige Säure. Mit Silberlösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden in einer Phosphor und Luft haltenden Flasche metallisch. GROTTHUSS. S. oben. Verdünnte phosphorige Säure trübt salpeters. Silberoxyd zuerst nicht, aber bildet bald einen braunen, dann schwarzen Niederschlag, der Silberoxydul enthält. Beim Erhitzen erfolgen diese Erscheinungen schneller, auch kann sich dann Silber als metallischer Ueberzug auf dem Glase absetzen. H. ROSE. — Phosphorwasserstoffgas. Der anfangs braune voluminöse Niederschlag in salpeters. oder schwefels. Silberoxyd besteht aus Metall (vergl. oben) und nimmt allmählich auch metallisches Aussehen an; die Flüssigkeit hält Phosphorsäure. H. ROSE (*Pogg.* 14, 184; 24, 318). — Schwef-

lige Säure. Aus salpeters. Silberoxyd fällt schweflige Säure das Silber vollständig als schwefligs. Silberoxyd, nicht in schwefliger Säure, vollständig in Ammoniak oder schwefligs. Alkali löslich; aus diesen Lösungen scheidet sich beim Kochen metallisches Silber. H. Rose. Vergl. Silber, Reinigung [2] (III, 902). Beim Kochen mit einer etwas alkalischen Lösung von schwefligs. Natron unter Zusatz von Salmiak wird das Chlorsilber leicht zu Metall reducirt. Geuther (*Ann. Pharm.* 114, 121; *J. B.* 1860, 201).

— Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Tellur, Antimon, Arsen. — Blei und Zinn fällen die salpeters. Lösung am schnellsten; hierauf folgen die übrigen Metalle in dieser Ordnung: Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber. Fischer (*Pogg.* 6, 43). — In schwach angesäuerter Silberlösung bedeckt sich *Zink* mit zinkhaltigem schwarzem moosförmigen Silber, welches, wenn es durch Gasblasen losgerissen wird, unter Verlust des Zinks weiß wird, sich aber wieder mit dem Zink in Berührung von Neuem verdunkelt. Bei Anwendung einer neutralen Silberlösung ist nur das zuerst anschießende Silber schwarz, später wird es immer reiner. Wetzlar (*Schw.* 50, 98). — Nach Fischer geben umgekehrt neutrale Lösungen von Anfang an Legirungen, saure erst gegen Ende der Fällung. — Hält die Silberlösung Kupfer, so wird das Silber frei von Kupfer gefällt, dessen Reduction erst nach der des Silbers erfolgt. Fischer. — Zink reducirt das trockne salpeters. Silberoxyd, seine Lösung in Wasser oder in Weingeist, das wässrige schwefels. Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlens. und phosphors. Silberoxyd, Fischer, auch Chlorsilber, selbst geschmolzenes. H. Rose. — *Kadmium* reducirt dieselben Silbersalze, wie Zink. Fischer. — *Zinn* schlägt aus wässrigem salpeters. Silberoxyd neben schwarzem Silber ein braunes Pulver nieder und färbt die Flüssigkeit braun. Die weingeistige Lösung des salpeters. Silberoxyds fällt es wenig. Es reducirt das trockne salpeters. Silberoxyd, das wässrige schwefels. und das unter Wasser befindliche kohlens. und phosphors. Fischer. — *Blei* fällt das wässrige salpeters. und schwefels. Silberoxyd, das weingeistige salpeters. nur anfangs; auch reducirt es unter Wasser kohlens. und phosphors. Silberoxyd. Fischer. — *Eisen* reducirt das wässrige schwefels. und das unter Wasser befindliche kohlens. und phosphors. Silberoxyd; es reducirt nicht das weingeistige salpeters. Silberoxyd, und das wässrige nur da, wo es aus der Flüssigkeit herausragt; oder wenn man es in eine saure Lösung taucht, herauszieht, bis es sich an der Luft mit salpeters. Eisenoxydul überzogen hat, und wieder eintaucht. In der Siedhitze erfolgt die Reduction des wässrigen salpeters. Silberoxyds durch Eisen leicht. Fischer, Brandenburg. Chlorsilber, auch das geschmolzene, wird unter Wasser vollständig reducirt. H. Rose. — *Mangan* reducirt das Silber aus der salpeters. Lösung sehr schwach. Fischer. — *Tellur* wirkt sehr schwach auf die Lösung und giebt ein schwarzes Pulver, welches beim Strich keinen Metallglanz annimmt. Fischer. — *Wismuth* reducirt das in Wasser oder Weingeist gelöste salpeters. Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlens., nicht das wässrige schwefels. Fischer. — *Antimon* reducirt bloß das wässrige salpeters. Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlens., nicht das weingeistige salpeters. und das wässrige schwefels. Fischer. — *Arsen* fällt das wässrige und weingeistige salpeters. Silberoxyd. Fischer. — *Kupfer* wirkt reducirend auf trocknes, wässriges und weingeistiges salpeters. Silberoxyd, auf wässriges schwefels. und auf unter Wasser befindliches kohlens. und phosphors. Fischer. Das durch Kupfer aus der salpeters. Lösung gefällte Silber ist im Anfange rein; dem zuletzt niederfallenden ist durch galvanische Wirkung Kupfer beigemischt, welches sich bei längerer Berührung mit salpeters. Silberlösung wieder löst. Gay-Lussac (*Gilb.* 72, 326). Nach Tribe (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 815) ist die Ursache der Kupferabscheidung die Absorption atmosphärischer Luft, während und nach der Fällung. Einleiten von Kohlensäure vermindert die Menge des Kupfers sehr erheblich. Näheres über die Gesetze, welche die Silberabscheidung durch Kupfer beherrschen, s. bei Gladstone u. Tribe (*Chem. News* 24, 4; *Chem. Centr.* 1871, 465). — *Quecksilber* fällt aus der wässrigen salpeters. und schwefels. Lösung Silberamalgam. Aus der weingeistigen fällt es ein schwarzes Pulver, welches Silberoxydul hält; auf kohlens. und phosphors. Silberoxyd wirkt es schwach. Fischer. — Auch Messing, Silberzink, Silberzinn und Silberblei reduciren völlig die Silbersalze, Palladium nicht. Fischer (*Gilb.* 72, 289; *Pogg.* 6, 43; 8, 488; 10, 607; 12, 503; 16, 126). — Wegen des Verhaltens des Chlorsilbers, des chroms. Silberoxyds und der ammoniakalischen Silberlösungen gegen Metalle s. auch diese Ver-

bindungen. — Uranoxydul. Das durch Glühen des oxals. Uranoxyds, nicht das durch Reduction des Oxydoxyduls mit Wasserstoff dargestellte Oxydul zersetzt salpeters. Silber ohne Gasentwicklung in Silber und salpeters. Uranoxyd. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, 219). Ag.O.NO^2 + UO = Ag + UO.O.NO^2. — Manganoxydulhydrat. Alkalien schlagen aus einem wässrigen Gemisch von Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz ein schwarzes Gemenge von Silber und von Manganhyperoxyd nieder, welches sich in Säuren wieder zu Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz löst. Wöhler (*Pogg.* 41, 344). Der Niederschlag besteht aus Manganoxyd-Silberoxydul. H. Rose. S. Silber u. Mangan. — Schwefelsaures Eisenoxydul. Aus wässrigem salpeters. oder schwefels. Silberoxyd fällt Eisenvitriol grauweißes, bei Zusatz von sehr wenig verdünnter Schwefelsäure rein weißes, H. Rose, krystallisch-pulvriges Silber, Keir, welches sich beim Kochen wieder löst. Proust. Bucholz. Dabei scheidet sich besonders aus verdünnten Lösungen basisch-schwefels. Eisenoxyd ab. H. Rose. (Vergl. III, 908). Die Fällung ist unvollständig; eine mit überschüssigem Eisenvitriol versetzte Silberlösung, vom gefällten Silber getrennt, giebt sowohl mit Kochsalz einen Niederschlag von Chlorsilber, als mit frischer Silberlösung einen Niederschlag von Silber. Wetzlar. Dem gefällten Silber ist basisch-schwefels. Eisenoxyd beigemengt, welches beim Auflösen in Salpetersäure zurükbleibt. Giese. A. Vogel. — Die mit wenig Ammoniak versetzte, klare Lösung von salpeters. Silberoxyd giebt beim Eintropfen von Eisenvitriollösung einen tief schwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydul-Silberoxydul (s. Silber u. Eisen), wodurch die kleinsten Mengen von Silberoxyd und Eisenoxydul entdeckt werden können. In essigs. Lösungen entsteht der Niederschlag auch ohne Ammoniakzusatz, wird aber durch Ammoniak vermehrt. Frisch gefälltes Chlorsilber wird durch neutrale Eisenoxydullösung nicht verändert. H. Rose. — Zinnchlorür. Zuerst bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch Bildung von Silberoxydul bald braunschwarz und schwarz wird. Die Lösung von Zinnchlorür in Kali giebt zuerst einen rein schwarzen Niederschlag, der Silberoxydul enthält; durch mehr Zinnchlorür entsteht ein Gemenge von Silber und Chlorsilber. H. Rose. S. auch Silberoxydul (III, 907), Silber und Zinn, unten. — Kupferoxydul. Trägt man in eine verdünnte Silberlösung sehr wenig Kupferoxydul und erwärmt, so löst sich letzteres und die Lösung scheidet nach kurzer Zeit Silber in Krystallblättchen ab. Geuther (*Ann. Pharm.* 114, 121; *J. B.* 1860, 201). Durch Einwirkung von Kupferoxydul auf salpeters. Silberoxyd erhielt Gladstone (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 817) fadenförmiges Silber, jedoch nur unter dem Mikroskop als solches erkennbar. — Kupferchlorür-Ammoniak. S. Reinigung des Silbers [2] (III, 902). — Schwefelmetalle. Aus essigs. oder salpeters. Silberlösungen schlagen Galenit, Kupferkies und die niederen Sulfide des Eisens und Kupfers metallisches Silber nieder; in ammoniakalischen Lösungen tritt, außer durch Kupferglanz, selbst beim Erwärmen keine Reduction ein. Skey (*Chem. News* 23, 232; *Chem. Centr.* 1871, 374). — Verbrennliche Substanzen. Werden gelöste Silbersalze mit irgend einer verbrennlichen Substanz auf 150 bis 200° erhitzt, so wird das Metall vollständig abgeschieden. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 364). — Organische Verbindungen. Aus der salpeters. Silberlösung scheiden Aether, flüchtige Oele und Kohle im Sonnenlicht oder in der Siedhitze metallisches Silber. Rumford (*Scher. J.* 2, 3). Die Fällung durch Kohle in der Siedhitze gelang nicht. Boeck. — Zucker fällt beim Kochen ein schwarzes Gemenge von Metall und Oxyd. A. Vogel. — Galläpfeltinctur oder -Aufguß sind in der Kälte ohne Wirkung und scheiden beim Kochen oder längeren Stehen schwarzes metallisches Silber ab. Proust.

Mehrere organische Verbindungen, vorzüglich die zur Klasse der Aldehyde gehörigen, reduciren aus ammoniakalischen Silberlösungen einen Silberspiegel auf der Gefäßwand. So wirken Aldehyd, Chloral, Zuckersäure, salicylige Säure, Pyromekonsäure und mehrere flüchtige Oele, besonders nach Drayton (*Dingl.* 93, 137) ein Gemenge von Nelken- und Zimmtöl. Nach Stenhouse (*Phil. Mag.* [3] 26, 233; *Ann. Pharm.* 54, 102) giebt Traubenzucker in der Kälte nach 12 bis 16 Stunden, beim Erwärmen nach wenigen Minuten einen schönen Spiegel; Rohrzucker wirkt erst beim Erwärmen, Gummi und Stärke wirken erst bei längerem Kochen ein, ferner reduciren Phloridzin und Salicin. Terpentin- oder Lorbeeröl wirken langsam und nur auf conc. Lösungen, so auch Guajakharz; von den beiden

im Nelkenpfeffer enthaltenen Oelen giebt das, welches schwerer als Wasser ist, einen ebenso schönen Spiegel wie Nelken- und Zimmtöl, das leichtere ist ohne reducirende Wirkung. Zimmt-, Benzoe-, Mekon-, Komen-, Gerb-, Gallus- und Pyrogallussäure, Benzoe-, Elemi- und Olibanumharz, Rosenholzöl und Glycerin geben nach STENHOUSE keinen Spiegel. Silberspiegel geben ferner: eine alkalische Lösung von Schießbaumwolle mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, VOHL (*Dingl.* 112, 237; *J. B.* 1849, 473), Milchzuckerlösung mit ammoniakalischer mit Natron versetzter Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 98, 132; *J. B.* 1856, 800), und viele andere reducirende organische Substanzen.

Aus den Silbersalzen fällen Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetalle sämmtliches Silber als braunschwarzes Schwefelsilber, auch dann, wenn die Silbersalze mit Ammoniak übersättigt sind. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammoniak oder Schwefelwasserstoffalkalimetallen, er wird durch heiße Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel leicht zersetzt. Zusatz von Ammoniak, freier Säure oder Salzlösungen erleichtert das Absitzen. H. ROSE. Auch frischgefälltes Schwefelmangan, -Kadmium, -Eisen, -Kobalt und -Nickel fällen aus Silbersalzen Schwefelsilber. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). Jodwasserstoff und wässrige Jodmetalle fällen alles Silber als blaßgelbes Jodsilber, welches sich kaum in Salpetersäure löst und durch Ammoniak, ohne sich erheblich zu lösen, weiß wird. Jod fällt ein Gemisch von Jodsilber und jods. Silberoxyd, NAQUET, Jodstärke wird durch Silbersalze entfärbt. PISANI. — Bromwasserstoff und wässrige Brommetalle fällen alles Silber als gelbweißes Bromsilber, welches sich nicht in Salpetersäure, wenig in verdünntem, reichlicher in conc. Ammoniak löst. S. I, 2, 343. — Salzsäure und wässrige Chlormetalle fällen weißes käsiges Chlorsilber, welches das I, 2, 425 angegebene Verhalten zeigt. Auch in conc. Salzsäure und in conc. wässrigen Chloralkalimetallen löst sich Chlorsilber namentlich in der Wärme, durch Verdünnen fällbar. Viele unlösliche Silbersalze werden durch wässrige Chlormetalle in Chlorsilber verwandelt, während umgekehrt Jod- und Brommetalle aus Chlorsilber Jod- oder Bromsilber erzeugen. Vergl. I, 2, 425. Chlor fällt aus wässrigem salpeters. Silberoxyd Chlorsilber und erzeugt unterchlorige Säure. NAQUET (*Bull. soc. chim.* 1860, 126; *J. B.* 1860, 201). STAS (I, 2, 352). — Sehr wenig Ammoniak fällt aus Silbersalzen bei Concentration und Abwesenheit freier Säure braunes Silberoxyd, welches sich in mehr Ammoniak löst. Die schwach mit Ammoniak übersättigte Silberlösung wird durch Kali braun gefällt. — Die fixen Alkalien fällen braunes wasserfreies Silberoxyd, gesättigt- und halbgesättigt-kohlens. Alkalien gelbes kohlens. Silberoxyd, ebenso wirkt kohlens. Ammoniak, dessen Ueberschuß den Niederschlag löst. — Gesättigt- und $^2/_3$-gesättigt-orthophosphors. Alkalien fällen citrongelbes gesättigt-orthophosphors. Silberoxyd, die überstehende Flüssigkeit reagirt im letzteren Falle sauer, im ersteren neutral. Der Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure. — Jodsaure und broms. Alkalien fällen die Silbersalze weiß, chroms. Kali fällt sie dunkelpurpurroth, arsenigs. Kali eigelb, arsens. Kali braunroth. — Oxalsäure und oxals. Alkalien fällen fast alles Silber als weißes oxals. Salz, welches sich sehr schwierig in Salpetersäure löst; Blausäure und wässrige Cyanmetalle fällen käsiges Cyansilber, in Ammoniak, auch in überschüssigem Cyankalium, in diesem als Cyansilberkalium, leicht löslich und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff, nicht durch Chlormetalle fällbar.

Salpetersäure löst das Cyansilber erst bei längerem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr. Schwefelcyankalium fällt die Silbersalze weiß, ebenso Ferrocyankalium, Ferridcyankalium fällt sie rothbraun. — Viele in Wasser unlösliche Silbersalze lösen sich in Salpetersäure und in Ammoniak, in letzterem besonders bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Die Silbersalze werden durch kohlens. Baryt nicht gefällt. Ueber die Grenzen der Reactionen der Silbersalze s. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 52), LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 583), BOSTOCK (*N. Gehl.* 4, 551), BAUMANN (*N. Br. Arch.* 29, 214), PFAFF.

C. *Silberhyperoxyd.* — Zuerst von RITTER bemerkt. — Setzt sich bei der Electrolyse von conc. wässrigem salpeters. Silberoxyd am positiven Platindraht ab. Hierbei entwickelt sich auch Sauerstoff, eine verdünnte Lösung liefert kein Hyperoxyd. Die Grove'sche Säule liefert das Hyperoxyd rascher, eine aus 60 Paaren bestehende Volta'sche Säule langsamer, aber deutlicher krystallisirt. WALLQUIST (*J. pr. Chem.* 31, 179). — 1. Mit 4 Bunsen'schen Elementen u. einer Lösung von 1 Th. salpeters. Silberoxyd in 8 bis 10 Th. Wasser erhält man in weniger als einer Stunde 1 bis 2 g Hyperoxyd. Bei Anwendung von schwefels. Silberoxyd ist die Ausbeute sehr gering, wegen der geringen Auflöslichkeit des Salzes in Wasser und der leichten Löslichkeit des Hyperoxyds in verdünnter Schwefelsäure. FISCHER (*J. pr. Chem.* 33, 237). — MAHLA (*Ann. Pharm.* 82, 289; *J. B.* 1852, 423) taucht, um Vermischung des Hyperoxyds mit dem am — Pol sich abscheidenden Silber zu vermeiden, eine kleinere Schale ganz in die Silberlösung und führt den + Pol in die kleinere, den — Pol (beide aus Platindraht) in die äußere Schale. Sauerstoffentwicklung zeigt sich erst, wenn in der Flüssigkeit viel Säure frei geworden ist. — 2. Bildet sich bei Einwirkung von Ozon auf Silber, SCHÖNBEIN, oder Silberoxyd, SCHIEL (*Ann. Pharm.* 132, 322; *J. B.* 1864, 118). — 3. Man leitet den durch mehrere Bunsen'sche Elemente erzeugten Strom mittelst einer Silberplatte als + Pol durch mit Schwefelsäure angesäuertes (oder mit schwefels. Natron versetztes) Wasser, wobei sich das Silber mit einer schwarzen Kruste von Silberhyperoxyd überzieht. Später beginnt eine schwache Entwicklung von ozonfreiem Sauerstoff, Abscheidung von grauem amorphen Silber am negativen Pol, auch bildet sich gleichzeitig ein lösliches Silbersalz. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 146, 263; *J. B.* 1868, 192). — Nach (1) spröde, eisenschwarze Oktaeder, in einer Reihe zu Säulen und Nadeln vereinigt, WALLQUIST, MAHLA; wie es scheint, Tetraeder, GROTTHUSS (*Gilb.* 61, 60; *Schw.* 28, 324). Spec. Gew. 5,474, MAHLA. Nach (2) amorphe schwarze Rinden. WÖHLER. — Verknistert in der Lichtflamme und läßt metallisches Silber. GROTTHUSS. Läßt beim Glühen 87,23 Proc. Silber. WALLQUIST.

Das aus salpeters. Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd hält wesentlich etwas Salpetersäure, entwickelt daher beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen gelbe Dämpfe, und tritt nach völligem Auswaschen mit kaltem Wasser an kochendes noch salpeters. Silberoxyd ab, behält aber die Eigenschaft, beim Erhitzen gelbe Dämpfe zu entwickeln. Eben so hält das aus schwefels. Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd etwas Schwefelsäure; saures phosphors. Silberoxyd, so wie essigs., liefern im galvanischen Kreise kein Hyperoxyd. FISCHER. Das aus schwefels. Silberoxyd erhaltene ist nicht deutlich krystallisch und verknistert nicht in der Lichtflamme, verhält sich übrigens dem aus salpeters. Silberoxyd erhaltenen analog. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 215; *J. pr. Chem.* 32, 108). — Die gepulverten Krystalle verlieren bei anhaltendem Decantiren mit Wasser unter schwacher Sauerstoffentwicklung salpeters. Silberoxyd. FISCHER, MAHLA. Das aus salpeters. Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd verliert bei 110° unter starker wirbelnder Bewegung seinen Sauerstoff und läßt Silber mit salpeters. Silberoxyd, letzteres durch Wasser völlig ausziehbar. Nach 1-tägigem Waschen enthielt der Rückstand 81,7 Proc. Silber, nach 2-tägigem 82,78, nach 3-tägigem 83,3. MAHLA.

Das Hyperoxyd wird durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, bei gelindestem Erhitzen unter schwacher Explosion auf einmal reducirt. MAHLA. Es entzündet Schwefelwasserstoff und Nelkenöl; getrocknet und zerrieben zeigt es beim Zusammenreiben mit Goldschwefel ruhige Entzündung. BÖTTGER (*Zeitschr.*

Chem. 1870, 82; *J. B.* 1870, 373). Es verpufft lebhaft mit Phosphor oder Schwefel geschlagen, Grotthuss, Wallquist; wird mit wässriger Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorsilber, Ritter, Wallquist; giebt mit wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoff und wenig Chlor, Balard; mit Salmiaklösung unter Gasentwicklung Chlorsilber, von dem sich ein Theil löst, und mit kochender Kochsalzlösung (nicht mit kalter) unter Gasentwicklung Chlorsilber und freies Natron. Fischer. Es löst sich in wässrigem Ammoniak unter rascher Stickgasentwicklung zu Silberoxydammoniak, Grotthuss, Mahla; löst sich unter allmählicher Sauerstoffentwicklung in Phosphor- und Schwefelsäure als Silberoxydsalz. Fischer, Wallquist, Mahla. Conc. Schwefelsäure erzeugt eine dunkelschwarzgrüne Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr lange fast unzersetzt erhält, aber doch Ozongeruch zeigt. Bei gelindem Erhitzen, so wie durch Verdünnen mit Wasser wird sie unter Sauerstoffentwicklung entfärbt. H. Rose (*Handb. anal. Chem.*, Leipzig 1867, 1, 347). — Unverändert in Salpetersäure löslich, Fischer; mit farbloser Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bildet es eine portweinrothe Lösung, die beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung farblos wird. Hält die Salpetersäure salpetrige Säure, so bildet sich sogleich ohne Sauerstoffentwicklung Oxydsalz. Mahla. Auch das nach (2) dargestellte Hyperoxyd löst sich in Salpetersäure zu einer tiefbraunen, in der Kälte sehr lange haltbaren Flüssigkeit, die bei starkem Verdünnen mit Wasser sich bald auflösendes Hyperoxyd abscheidet und beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, durch salpetrige Säure entfärbt wird. Schönbein (*J. pr. Chem.* 74, 325; *J. B.* 1858, 189). — Tropft man die salpeters. Lösung in sehr verdünntes Ammoniak, so scheidet sich vorübergehend Hyperoxyd ab, aber bald löst sich alles; mit conc. Ammoniak entwickelt die salpeters. Lösung Stickstoff ohne Hyperoxyd abzuscheiden. In mäßig verdünntes Kali gegossen scheidet die salpeters. Lösung Hyperoxyd ab, welches sich in der alkalischen Lösung unverändert erhält; bei nicht gehöriger Vorsicht entsteht jedoch leicht gelbbraunes Oxyd. Kohlens. Natron fällt aus der salpeters. Lösung des Hyperoxyds kohlens. Silberoxyd. Lösungen von mit etwas Kali versetztem $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron oder chroms. Kali fällen phosphors. und chroms. Oxyd. Syrupdicke Phosphorsäure löst das Hyperoxyd bei gewöhnlicher Temp. nicht, bei gelindem Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung zur farblosen Flüssigkeit. H. Rose. — Bei gelindem Erwärmen mit wässriger Oxalsäure wird das Hyperoxyd unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu weißem oxals. Oxyd. Mahla.

Wallquist fand in dem aus salpeters. Silberoxyd dargestellten Hyperoxyd: 87,23 Proc. Silber und 12,77 Sauerstoff (Rechn. für $Ag^2O^2 = 87{,}1$ u. 12,9), aber erhitzte nach Fischer nicht stark genug, um das salpeters. Silberoxyd zu zersetzen. Das bei 15 bis 20° getrocknete Hyperoxyd verliert bei 100° 2,5 Proc. Wasser; im Ganzen hält es 78,9 Proc. Ag, 4,6 O, 2,5 H^2O, 7,9 N^2O^5 (Rechn. für 2 Ag^2O^2, $Ag.O.NO^2,H^2O$ = 78,95; 4,68 [für die beiden bei 150 bis 200° entweichenden Sauerstoffatome]; 2,62; 7,90). Fischer. Mahla fand im Mittel: 81,18 Proc. Ag, 16,03 O, 1,77 N, 1,17 H^2O (Rechn. für $5Ag^2O^2,2Ag.O.NO^2,H^2O$ = 81,10; 16,02; 1,75; 1,13).

Silber und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Silber.* — a. Ag^4C. — Silber, mit Kienruß im Tiegel $^3/_4$ Stunden lang geschmolzen, nimmt gegen 3 Proc. Kohlenstoff auf. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 58, 223). — b. Ag^2C. — 1. Bleibt beim Glühen des cumins. Silberoxyds in einem offenen Gefäße als gelber matter Rückstand, 94,48 Proc. Silber auf 5,52 Kohlenstoff haltend, sich bei weiterem Glühen nicht verändernd und in verdünnter Salpetersäure unter Abscheidung von Kohle löslich. Gerhardt u. Cahours. — 2. Bei heftigem Glühen des Silbercyanürs bleibt mattweißes geschmolzenes Kohlenstoffsilber, dessen Kohle beim Glühen an der Luft bloß oberflächlich verbrennt, und welches beim Auflösen in Salpetersäure ein Netzwerk von reiner Kohle läßt. Liebig u. Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 38, 129). — c. Ag^2C^2. — 1. Wässriges brenztraubens. Silberoxyd setzt bei längerem Erhitzen im Wasserbade unter Kohlensäureentwicklung ein graues Pulver ab, welches unter dem Polirstein Metallglanz annimmt, und nach dem Auskochen mit kohlens. Kali, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft

geglüht, 10,51 Proc. Kohlenstoff verliert und 89,49 Proc. Silber läßt. Bei der trocknen Destillation des genannten Salzes bleibt ein graues metallglänzendes Kohlenstoffsilber, welches auf 2 At. Silber mehr als $1^1/_2$, aber nicht ganz 2 At. Kohle hält. Berzelius (*Pogg.* 36, 28). — 2. Beim Erhitzen des maleins. Silberoxyds bis zum Verzischen bleibt graues metallisches Kohlenstoffsilber, welches durch Waschen mit kalihaltendem Wasser, dann mit salzsaurem von beigemengter öliger Materie, dann durch Ammoniak von Chlorsilber befreit wird. Es verwandelt sich beim Glühen an der Luft in reines Silber, 90,07 Proc. betragend; in Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung schwarzer Kohle. Regnault (*Ann. Pharm.* 19, 153).

B. *Kohlensaures Silberoxyd.* — a. *Basisch.* — Man vermischt salpeters. Silberoxyd mit sehr überschüssigem kohlens. Natron und kocht. — Schwarzes, nach dem Trocknen bei 100° dunkelbraunes Pulver, das aber unter dem Mikroskop als ein Gemenge körniger Massen und feiner Krystallnadeln erscheint, daher vielleicht ein mit Oxyd gemengtes Salz b ist. H. Rose (*Pogg.* 85, 314; *J. B.* 1852, 308). S. b.

			Rose.
3 Ag^2O	696	88,72	88,22
2 CO^2	88	11,28	11,20
$3Ag^2O,2CO^2$	784	100,00	99,42

b. *Neutrales.* — Das Silberoxyd zieht beim Auswaschen und Trocknen Kohlensäure aus der Luft an. Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 356). So verhält sich auch das durch unzureichendes Kalkwasser gefällte Oxyd, welches nach dem Trocknen bei 100° kein Wasser, aber 2,6 Proc. Kohlensäure hält. H. Rose. Aus der mit Natronlauge vermischten Lösung von salpeters. Silberoxyd-Ammoniak scheiden sich an kohlensäurehaltiger Luft nach einigen Wochen und nach dem zuerst niederfallenden Silberoxyd durchsichtige citrongelbe Nadeln von kohlens. Silberoxyd. Es sind bald lange Keulen, deren stumpfere Enden durch 2, sich unter 120° schneidende Flächen zugeschärft sind, bald langgezogene, regelmäßig 6-seitige Tafeln, Rhomben von 120°, sich unter 120° kreuzende Tafeln, fadenförmige Gestalten; auch Rhomboeder fast von Kalkspathform; letztere bilden sich am besten in rein ammoniakalischer Silberlösung an der Luft. Die Krystalle polarisiren das Licht und färben sich am Licht unter theilweiser Reduction bald grau. H. Vogel (*Berl. Akad. Ber.* 1862, 545; *J. B.* 1862, 228). — In wässrigem halbgesättigt-kohlens. Natron vertheiltes Silberoxyd scheint allmählich theilweis in kohlens. Silberoxyd überzugehen. Joulin. — Durch Fällen von salpeters. Silberoxyd mit (gesättigt- oder halbgesättigt-) kohlens. Alkalien wird das kohlens. Silberoxyd als gelbes Pulver erhalten, blasser als das orthophosphors. Salz, Wetzlar (*Schw.* 53, 100), und von 6,077 Karsten, 6,0 spec. Gew. Kremers. Der Niederschlag ist anfangs weiß, wird aber beim Auswaschen gelb; fällt man kohlens. Kali durch überschüssiges conc. salpeters. Silberoxyd, so ist er von Anfang an gelb. Fischer. Er ist stets neutrales Salz, mag man in der Hitze oder Kälte durch halbgesättigt-kohlens. Kali fällen, Setterberg; auch bei Anwendung von 2 At. salpeters. Silberoxyd auf 1 At. gesättigt-kohlens. Natron wird in der Hitze oder Kälte, bei Verdünnung oder Concentration stets dieses Salz erhalten. H. Rose.

Der Niederschlag ist je nach den obwaltenden Verhältnissen kohlens. Silberoxyd oder ein Gemenge dieses Salzes mit Silberoxyd. Joulin. 1. Beträgt bei Anwendung gleicher Aeq. beider Salze die Verdünnung nicht über $^1/_{400}$, so ist der Niederschlag reines kohlens. Salz, bei stärkerer Verdünnung hält er eine mit der Verdünnung steigende Menge Oxyd. Bei $^1/_{3000}$ entsteht von Anfang an Oxyd, welches wochenlang suspendirt bleibt. — 2. Ueberschuß von Alkalisalz erzeugt stets ein Gemenge von Carbonat und Oxyd, um so mehr von letzterem, je größer der Ueberschuß an kohlens. Alkali ist. Bei überschüssigem Silbersalz bleibt der oxydfreie Niederschlag unter salpeters. Silberoxyd weiß und wird nur an der Oberfläche violett. Beim Auswaschen nimmt er meist die gelbe Farbe des kohlens. Silberoxyds an. Ein neben Kalk getrockneter, weiß gebliebener Niederschlag zeigte die unten angegebene Zusammen-

setzung, und war nach JOULIN kohlens. Silberoxyduloxyd (? KR.). — 3. Diese Verhältnisse gelten für mittlere Temp., bei 0° wird auch mit viel überschüssigem kohlens. Natron oxydfreies Carbonat erhalten. Ein bei 100° aus gleichen Aeq. beider Salze erzeugter Niederschlag ist oxydhaltig, erst bei Anwendung von 5 Aeq. Ag.O.NO^2 auf 1 Aeq. Soda oxydfreies kohlens. Salz. — 4. Die Umsetzung beider Salze erfordert eine gewisse Zeit, so daß bei Anwendung gleicher Aeq. und $^1/_{5000}$ Verdünnung nach 6 Stunden erst 58 Proc. des kohlens. Natrons zersetzt sind. Sie wird durch Verdünnung, Kälte, so wie durch Ueberschuß eines der beiden Salze verzögert. L. JOULIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, 260).

Das kohlens. Silberoxyd schwärzt sich leicht am Lichte oder bei gelindem Erwärmen, FISCHER, und verliert bei 200° alle Kohlensäure. H. ROSE. Die Zers. ist bei 225° vollständig, beim Erkalten wird keine oder nur wenig Kohlensäure wieder aufgenommen. Das ausgewaschene Salz wird weder im frischgefällten feuchten, noch im getrockneten Zustande durch kaltes Wasser zersetzt. Kochendes Wasser verwandelt einen Theil in Oxyd; übergießt man 1 g $Ag^2.O^2.CO$ mit 2 l kochendem Wasser, so wird eine portweinrothe Flüssigkeit gebildet. JOULIN.

			SETTERBERG.	ROSE.
Ag^2O	232	84,06	84,02	84,03
CO^2	44	15,94	15,90	15,86
			Wasser 0,08	
$Ag^2.O^2.CO$	276	100,00	100,00	99,89

JOULIN's kohlens. Silberoxyduloxyd (s. oben) hielt 78,28 Proc. Ag, 16,13 CO^2, 0,72 H^2O, 4,21 bis 5,12 O (Rechn. für $Ag^2.O^2.CO$ 78,26 Ag).

Silber und Bor.

Borsaures Silberoxyd. — Der durch Vermischen conc. Lösungen von gleichen At. neutralem bors. Natron und salpeters. Silberoxyd in der Kälte entstehende Niederschlag ist schmutzig gelb, käsig und hält nach dem Pressen 11 At. Ag^2O auf 10 B^2O^3, und 10H^2O. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hält er außer angezogener Kohlensäure auf 6 At. Ag^2O 1 At. B^2O^3. — Conc. kochende Lösungen beider Salze scheiden nur Silberoxyd ab. — Die conc. Lösung von 2 At. salpeters. Silberoxyd giebt mit der Lösung von 1 At. Borax in der Kälte einen weißen Niederschlag, der gepreßt 3 At. Ag^2O auf 4B^2O^3 hält. Das Filtrat hält viel bors. Silberoxyd. Nach dem Auswaschen hält er außer etwas Natron 4Ag^2O,5B^2O^3; er bräunt sich dabei oberflächlich, bleibt aber im Innern weiß. Aus kochenden Lösungen fällt sogleich ein weißer Niederschlag zu Boden, welcher aber bald schmutzig grau wird und nach dem Pressen gleiche Atome Ag^2O, B^2O^3 und H^2O hält. Läßt man das Gemisch kochen und wäscht mit heißem Wasser aus, so hält das Waschwasser viel bors. Silberoxyd, der Rückstand ist kohlensäurehaltendes Silberoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 88, 482; *J. B.* 1853, 318). Mit 30 bis 40 Th. Wasser verdünnte Boraxlösung mischt sich selbst mit überschüssiger Silberlösung anfangs ohne Trübung und setzt erst allmählich reines Oxyd ab. Conc. bors. Ammoniumoxyd fällt Silberlösungen, verdünntes nicht. H. ROSE (*Pogg.* 19, 153). Auch 6-fach bors. Kali giebt einen weißen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag. LAURENT. — Aus überschüssigem Borax fällt conc. salpeters. Silberoxyd reines bors. Silberoxyd; ist der Silbersalpeter im Ueberschuß, oder sind die Lösungen stark verdünnt, so wird braunes oder violettes Silberoxyd erhalten. JOULIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, 272).

Silber und Phosphor.

A. *Phosphorsilber.* — 1. Man schmelzt 1 Th. Silber mit 2 Th. Phosphorglas und $^1/_2$ Kohle. — 2. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Silber. Beim

Erstarren des Gemisches wird Phosphor frei, welcher dann verbrennt. PELLETIER. — 3. Man schmelzt 12 Th. gesättigt-phosphors. Silberoxyd mit 1 Th. Kohle bei mäßiger Glühhitze. LANDGREBE (*Schw.* 60, 128). — 4. Durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in neutrale salpeters. Silberoxydlösung. THOMSON. LANDGREBE (*Schw.* 55, 96). Nach H. ROSE (*Pogg.* 14, 184; 24, 318) ist der Niederschlag metallisches Silber, FRESENIUS u. NEUBAUER (*Anal. Zeitschr.* 1, 340; *J. B.* 1862, 229) fanden ihn phosphorhaltig. — 5. Einleiten von mit Phosphordampf beladener Kohlensäure in neutrale salpeters. Silberoxydlösung erzeugt einen schwarzen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff 5,27 Proc. Phosphor hält (Rechn. für $Ag^{10}P^2 = 5,43$), aber wahrscheinlich ein Gemenge von Phosphorsilber und Silber ist, da die Flüssigkeit $^1/_3$ des eingeleiteten Phosphors als Phosphorsäure hält. FRESENIUS u. NEUBAUER. — Nach (1 u. 2) weiß, körnig, halbkrystallisch, läßt sich mit dem Messer schneiden, zerspringt unter dem Hammer. Enthält 20 Proc. Phosphor, den es beim Erhitzen an der Luft vollständig verliert. PELLETIER. — Nach (3) locker zusammengesintert, spröde, leicht mit dem Messer zu schneiden, auf dem Feilstrich silberglänzend, hält 33,23 Proc. Phosphor, den es vor dem Löthrohr für sich unvollständig, mit kohlens. Natron völlig verliert. LANDGREBE.

Ag^4P^6. — Man erhitzt feinzertheiltes Silber im Phosphordampf. Bei etwas zu hoher Temperatur entweicht der Phosphor wieder. — Schwärzlichgrau, von 4,63 spec. Gew., nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* Mai 1849, 301; *J. B.* 1849, 247).

			SCHRÖTTER.
4 Ag	432	70,35	69,25
6 P	182	29,64	30,75
Ag^4P^6	614	100,00	100,00

B. *Orthophosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Gesättigt.* — Silberoxyd mit wässrigem $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron geschüttelt, entzieht ihm nur einen Theil der Phosphorsäure. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Ammoniumoxyd, Kali oder Natron. In der darüberstehenden Flüssigkeit findet sich freie Salpetersäure. BERZELIUS. MITSCHERLICH. $3Ag.O.NO^5 + Na^2H.O^3.PO = Ag^3.O^3.PO + 2Na.O.NO^5 + H.O.NO^5$. Nimmt man die Fällung mit gesättigt-phosphors. Natron vor, so zeigt sich die Flüssigkeit neutral. GRAHAM. $3Ag.O.NO^5 + Na^3.O^3PO = Ag^3.O^3PO + 3Na.O.NO^5$. Auch orthophosphors. Kalk, phosphors. Ammoniak-Magnesia und andere unlösliche orthophosphors. Salze färben sich beim Befeuchten mit salpeters. Silberoxyd durch Bildung dieses Salzes gelb. — Der Niederschlag reißt etwas salpeters. Silberoxyd mit nieder, welches sich durch Auswaschen nicht ganz entfernen läßt, und entwickelt daher beim Erhitzen salpetrige Dämpfe. GRAHAM (*Pogg.* 32, 45). — Gelbes Pulver von 7,321 spec. Gew. bei 7,5° STROMEYER; hält nach dem Trocknen kein Wasser, STROMEYER, oder nur noch $^1/_2$ Proc. BERZELIUS. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun. BERZELIUS. REYNOSO. Schmilzt in der Glühhitze wie Chlorsilber. BERZELIUS. Schmilzt noch nicht in starker Rothglühhitze, aber in der Löthrohrflamme zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Bei längerem Schmelzen geht ein Theil in pyrophosphors. Silberoxyd über [unter Silberreduction?], und wird dadurch leichtflüssiger und blasser; erhitzt man es mit dem inneren Kegel der Weingeistflamme, so erscheint es nach dem Erkalten auf der Oberfläche sogar weiß. STROMEYER (*Schw.* 58, 126). — Das Salz schwärzt sich am Lichte. Es löst sich leicht in wässriger Phosphor-, Salpeter- oder Essigsäure und in reinem oder kohlens. Ammoniak; schwieriger in salpeters. und bernsteins. Ammoniak und unvollständig in schwefelsaurem. Die Auflösung des Salzes in Salpetersäure liefert Krystalle von salpeters. Sil-

beroxyd und hält freie Phosphorsäure. SÜRSEN (*Scher. J.* 8, 120). Die Lösung in Essigsäure liefert Krystalle von phosphors. Silberoxyd. SKEY (*Chem. News* 22, 61; *J. B.* 1870, 282). Chlormagnesium, -Calcium oder -Natrium zersetzen beim Digeriren und Abdampfen zur Trockne das frischgefällte Salz, salpeters. Magnesia oder Kalk bewirken keine Zersetzung. LASSAIGNE (*J. Pharm.* [3] 16, 289; *J. B.* 1849, 581).

			BERZELIUS.	STROMEYER.
$3\ Ag^2O$	696	82,98	82,975	83,45
P^2O^5	142	17,02	17,025	16,55
$Ag^3.O^3.PO$	838	100,00	100,00	100,00

b. *Zweidrittel-gesättigt.* — Die gelbe Lösung von a in wässriger Phosphorsäure liefert beim Abdampfen zuerst gelbe krystallische Körner, wahrscheinlich von a, dann bei freiwilligem Verdunsten weiße federige Krystalle, welche $^2/_3$-gesättigtes Salz zu sein scheinen, durch Wasser aber sogleich zu a werden. Auch mit viel Phosphorsäure versetztes salpeters. Silber liefert beim Abdampfen in gelinder Wärme diese Krystalle. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 163). Auch HURTZIG u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 160; *J. B.* 1859, 76) erhielten beim Abdampfen der gesättigten Lösung von a in Phosphorsäure auf dem Sandbade wenige weiße Krystallblättchen, welche gepreßt und neben Schwefelsäure getrocknet wurden (*Anal.* 2). SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 162) erhielt beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure einen Syrup, der bei Zusatz von Aether viel Wärme entwickelte und dabei ein weißes Krystallpulver abschied, das mit absolutem Weingeist gewaschen, bei 100° kein, dagegen bei 170° 2,87 Proc. Wasser verlor und zu pyrophosphors. Silberoxyd wurde. Es schwärzte sich am Licht und zerfiel mit Wasser sogleich in a und freie Phosphorsäure. HURTZIG u. GEUTHER erhielten in dieser Weise aus der von obigen weißen Krystallblättchen abgegossenen Flüssigkeit nur pyrophosphors. Silberoxyd mit den unten angegebenen Eigenschaften.

Neben Schwefelsäure.			SCHWARZENBERG. (1)	HURTZIG u. GEUTHER. (2)
$2\ Ag^2O$	464	74,36	73,45	67,18
H^2O	18	2,88	3,03	2,59
P^2O^5	142	22,76		
$Ag^2H.O^3.PO$	624	100,00		

C. *Pyrophosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Gesättigt.* — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch pyrophosphors. Natron. Das Filtrat ist neutral. CLARK (*Schw.* 57, 421). — Der Niederschlag scheint beim ersten Niederfallen Wasser zu binden, welches er aber bald verliert. STROMEYER. — Aus einem wässrigen Gemisch von ortho- und pyrophosphors. Natron fällt salpeters. Silberoxyd zuerst das gelbe Salz, dann das weiße. STROMEYER. — Weißes Pulver, von 5,306 spec. Gew. bei 7,5°, kein Wasser haltend. Schmilzt noch etwas unter der Glühhitze ohne alle Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen strahligen Masse erstarrt. Färbt sich am Lichte röthlich. Wird beim Kochen mit $^2/_3$-gesättigt-orthophosphors. Natron sogleich in gelbes gesättigt-orthophosphors. Silberoxyd und wässriges pyrophosphors. Natron zerlegt. [Etwa so: $3(Ag^4.O^4.P^2O^3) + 4(Na^2H.O^3.PO) = 4(Ag^3.O^3.PO) + Na^4.O^4.P^2O^3 + 2(Na^2H^2.O^4.P^2O^3)$ GMELIN.] — Löst sich in kalter Salpetersäure und wird durch Ammoniak unverändert gefällt, aber durch Kochen mit Salpeter- oder Schwefelsäure wird die Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umgewandelt, so daß Ammoniak hierauf einen gelben Niederschlag giebt. Wird durch wässrige Salzsäure in Chlorsilber und Pyrophosphorsäure zersetzt. Löst sich in Ammoniak, daraus durch Säuren unverändert fällbar. Löst sich nicht in Essigsäure, und verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser. STROMEYER (*Schw.* 58, 126).

			Berzelius.	Stromeyer.	Schwarzenberg.	Hurtzig u. Geuther. Nach B,b.
Lufttrocken oder bei 100° bis 110°.						
2 Ag^2O	464	76,57	76,35	75,39	76,23	75,64
P^2O^5	142	23,43	23,65	24,61		24,31
$Ag^4.O^4.P^2O^3$	606	100,00	100,00	100,00		99,95

b. *Halbgesättigt.* — Erhitzt man die gesättigte Lösung von pyrophosphors. Silberoxyd in wässriger Orthophosphorsäure etwa 14 Tage, zuletzt bis auf 180°, so scheidet sich halbgesättigt-pyrophosphors. Silberoxyd als grauweißes krystallisches Salz ab. Man trennt es möglichst von der syrupdicken Mutteılauge (aus welcher Aether das Salz D fällt), wäscht es mit Aether und endlich mit Weingeist. — Wird am Lichte sehr leicht schwarz. Verliert bei 225°, wo es zum schmutzig grünen Glase zu schmelzen beginnt, 2,19 Proc. Wasser, dann beim Rothglühen noch 1,95 Proc. — Wasser zerlegt in sich ausscheidendes gesättigt-pyrophosphors. Salz und in eine saure silberhaltige Lösung; mäßig conc. $^2/_3$-gesättigt-orthophosphors. Natron entzieht einen Theil der Säure, ohne selbst beim Kochen gelbes orthophosphors. Silberoxyd zu bilden. Hurtzig u. Geuther.

			Hurtzig u. Geuther.
Ag^2O	232	59,18	60,34
H^2O	18	4,59	4,14
P^2O^5	142	36,23	34,45
$Ag^2H^2.O^4.P^2O^3$	392	100,00	98,93

D. *Halbgesättigt-pyrophosphorsaures Silberoxyd mit Metaphosphorsäure?* — Weißes lichtbeständiges Pulver, welches durch Aether aus der Mutterlauge von C,b gefällt wird, durch Waschen mit Weingeist von anhängender Phosphorsäure zu befreien. — Wird nach dem Trocknen bei 110° gegen 180° unter Wasserverlust gelb, über 200°, wobei das Salz unter Aufschäumen zum schmutziggrünen Glase schmilzt, sind 2,07 Proc. Wasser fortgegangen, der Rest entweicht beim Rothglühen. Hierbei bildet das Salz eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem fast völlig weißen, amorphen, rissigen Glase erstarrt. Gegen Wasser und $^2/_3$-gesättigt-orthophosphors. Natron verhält es sich genau wie C,b. In Salpetersäure ziemlich leicht löslich. Hurtzig u. Geuther.

	Bei 110°.		Hurtzig u. Geuther. (Mittel).
4 Ag^2O	928	53,71	53,88
5 H^2O	90	5,20	5,33
5 P^2O^5	710	41,09	40,70
$2(Ag^2H^2.O^4.P^2O^3),H.O,PO^2$	1728	100,00	99,91

E. *Pyrometaphosphorsaures Silberoxyd.* — a. $6Ag^2O,4P^2O^5$. *Tetraphosphorsaures Silberoxyd* (I, 2, 133). — *α.* Das frischgefällte hexametaphosphorsaure Silberoxyd (III, 921), noch feucht in kochendes Wasser gebracht, oder als Pulver unter kaltem Wasser allmählich zum Sieden erhitzt, schmilzt schnell zu einer terpentinartigen, klebrigen, fadenziehenden grauen Masse, welche dann mit kaltem Wasser gewaschen wird. Im Innern der Masse bleibt etwas hexametaphosphorsaures Salz unzersetzt; das heiße Wasser setzt, nach dem Abgießen verdunstet, eine weiße Krystallrinde von hexametaphosphorsaurem Salz ab. — Das Salz ist nach dem Erkalten fest und schmilzt für sich viel schwerer, als unter Wasser. Bei längerem Einwirken kochenden Wassers wird es allmählich zersetzt. Berze-

LIUS (*Pogg.* 19, 331). — β. Man fällt das entsprechende Natronsalz mit salpeters. Silberoxyd, und zwar hat der aus überschüssigem Natronsalz und der aus dem Filtrat durch überschüssiges Silbersalz gefällte Niederschlag dieselbe Zusammensetzung (*Anal.* 1 u. 2), nur daß ersterer etwas Natron hält. Das Waschen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil der Niederschlag sich sonst unter Freiwerden von Phosphorsäure allmählich zersetzt. Das schnell dargestellte und bei 100° getrocknete Salz hält nur sehr wenig Wasser. Es schmilzt nicht bei 100°, doch bei ziemlich niedriger Temperatur. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 330; *J. B.* 1847 u. 1848, 361).

			BERZELIUS (α).	FLEITMANN u. HENNEBERG (β). 1	2
6 Ag^2O	1392	71,02	69,58	72,64	70,88
4 P^2O^5	568	28,98	30,42		
$6Ag^2O,4P^2O^5$	1960	100,00	100,00		

FLEITMANN u. HENNEBERG halten die nach α und β dargestellten Salze, wenigstens nach dem Glühen von α für identisch. UELSMANN (*Ann. Pharm.* 118, 101; *J. B.* 1861, 112) fand in einem nach β dargestellten, aber durch Auswaschen theilweis zersetzten Salze 72,88 Proc. Ag^2O, 2,17 H^2O bei 100°.

b. $6Ag^2O,5P^2O^5$. *Dekaphosphors. Silberoxyd* (I, 2, 133). — Aus dem entsprechenden Natronsalz durch salpeters. Silberoxyd. — Sehr leicht in überschüssigem Natronsalz löslich. FLEITMANN u. HENNEBERG.

	Geschmolzen.		FLEITMANN u. HENNEBERG.
6 Ag^2O	1392	66,22	65,84
5 P^2O^5	710	33,78	
$6Ag^2O,5P^2O^5$	2102	100,00	

F. *Metaphosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Hexametaphosphorsaures.* — Man fällt salpeters. Silberoxyd 1. durch die Lösung der frischgeglühten Phosphorsäure in eiskaltem Wasser, (die gallertartigen Flocken werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen) BERZELIUS, oder 2. durch gelöstes hexametaphosphors. Natron. GRAHAM. Die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer. H. ROSE. — 3. Silberoxyd schmilzt mit überschüssiger Phosphorsäure ebenso leicht wie Bleioxyd zu einem klaren Glase zusammen, aus welchem sich das Silbersalz bei allmählichem Erkalten nur sehr schwierig in Krystallen ausscheidet. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 359; *J. B.* 1849, 242). — Nach (1) weißes Pulver, welches bei 100° weich und halbflüssig wird, bei etwas höherer Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten zu einer dem Krystallglase ähnlichen Masse erstarrt und zerspringt. Tritt an kaltes Wasser nur langsam einen Theil seiner Säure ab, zersetzt sich unter kochendem in eine saure Lösung und in Salz E, a, α. BERZELIUS. — Nach (2) weißer, dichter Niederschlag, in Ammoniak und Salpetersäure löslich, auch vollständig in sehr überschüssigem Natronsalz. Wird beim Schütteln in der Kälte nicht ölig, aber beim Kochen mit Wasser harzig, so daß es sich zu Faden ausziehen läßt, und erhärtet beim Erkalten zur spröden Masse. H. ROSE (*Traité de chim. anal.* Paris 1859, 1, 534). — Nach (3) kleine glänzende Krystallschuppen, in Wasser völlig unlöslich. Schwefelnatriumlösung zersetzt sehr leicht unter Wärmeentwicklung und Bildung von zerfließlichem hexametaphosphors. Natron. FLEITMANN.

			Berzelius.
6 Ag^2O	1392	61,59	64,52
6 P^2O^5	852	38,41	
$6Ag^2O,6P^2O^5$	2244	100,00	

Da das Salz beim Auswaschen etwas Säure verlor, hielt es etwas zu viel Oxyd. Berzelius. — Das bei 100° getrocknete Salz hält noch 4,41 Proc. Wasser (Rechn. für 6 At. = 4,59). Fleitmann u. Henneberg.

b. *Trimetaphosphorsaures.* — Man vermischt die ziemlich conc. Lösung des Natronsalzes mit salpeters. Silberoxyd. Die Krystallisation beginnt bald und dauert 2 bis 3 Tage. Bei überschüssigem Natronsalz erhält man schöne Krystalle, die jedoch bis 0,2 bis 0,3 Proc. Natron halten; bei überschüssigem Silbersalz läßt sich der Natrongehalt auf ein Minimum bringen, aber die Krystalle werden weniger schön. — Durchsichtige monoklinische Krystalle. Wahrscheinlich eine Combination des Prisma ∞P mit dem Orthopinakoide ∞P∞ und dem basischen Pinakoide 0P. Untergeordnet erscheinen die beiden Hemipyramiden P und —P, sammt einer Abstumpfung ihrer Kanten. — Das Salz verliert neben Vitriolöl nicht an Gewicht, bei 100° nimmt es, nachdem ungefähr die Hälfte des Wassers fortgegangen ist, saure Reaction an und zieht dann an der Luft über 3 Proc. Wasser an, die bei 100° nicht wieder entweichen. Dabei geht es vielleicht in hexametaphosphors. Salz über. Beim Erhitzen zum Schmelzen entweicht das Wasser unter Aufblähen. Löst sich in 60 Th. kaltem Wasser. Läßt sich aus stark salpetersaurer Lösung krystallisirt erhalten. Fleitmann u. Henneberg.

	Geschmolzen.		Fleitmann u. Henneberg. (Mittel).
3 Ag^2O	696	61,59	60,67
3 P^2O^5	426	38,41	38,99
$3Ag^2O,3P^2O^5$	1122	100,00	99,66

	Krystallisirt.		Fleitmann u. Henneberg. (Mittel).
3 Ag^2O	696	60,10	58,62
3 P^2O^5	426	36,79	38,21
2 H^2O	36	3,11	3,15
$3Ag^2O,3P^2O^5,2H^2O$	1158	100,00	99,98

Das geschmolzene Salz hielt 0,86 Proc. trimetaphosphors. Natron. Auch das krystallisirte hielt wahrscheinlich Natron. Fleitmann u. Henneberg.

c. *Dimetaphosphorsaures.* — Aus conc. dimetaphosphors. Alkali scheidet überschüssiges salpeters. Silberoxyd sofort einen krystallischen Niederschlag, aus verdünntem nach einiger Zeit Krystalle, denen von b ähnlich, aber weit schwerlöslicher. — Schmilzt bei schwacher Glühhitze zu einem klaren, in Wasser völlig unlöslichen Glase von a. Das lufttrockne Salz verliert beim Glühen kaum an Gewicht. Fleitmann (*Pogg.* 78, 253; *J. B.* 1849, 242).

			Fleitmann.
2 Ag^2O	464	61,59	60,99
2 P^2O^5	284	38,41	
$2Ag^2O,2P^2O^5$	748	100,00	

d. *Saures.* — 1. Die wässrige Flüssigkeit, welche beim Kochen des Salzes E, a, *α* mit Wasser entsteht. — 2. Silbertiegel werden durch schmelzende Phosphorsäure angegriffen, indem Phosphorsilber und saures phosphors. Silberoxyd entstehen. Bucholz.

Silber und Schwefel.

A. *Schwefelsilber.* — Natürlich als *Argentit, Daleminzit* und *Acanthit.* — Entsteht 1. durch Erhitzen von Silber im überschüssigen Schwefeldampf

oder Schwefelwasserstoff und durch Verjagen des überschüssigen Schwefels in einem Strom von Stickstoff oder von völlig sauerstoff- und chlorwasserstofffreier Kohlensäure, STAS (*Bull. de l'Acad. r. de Belgique* [2] 9, 253); — 2. durch Erhitzen mit Schwefel geschichteter Silberplatten; oder 3. beim Schmelzen von Silber mit Fünffach-Schwefelkalium und Ausziehen mit Wasser. — 4. Fällt beim Vermischen von Silberoxyd oder von Silbersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen in schwarzbraunen Flocken nieder. — In der bei Darst. von Schwefelkupferkalium (III, 673) angegebenen Weise, doch unter Anwendung von salpeters. Silberoxyd und Silberdrath erhielt BECQUEREL schöne Säulen von Schwefelsilberkalium, welche sich allmählich durch die zugeführte Salpetersäure zersetzten, so daß sich schwefels. Kali und oktaedrisches Schwefelsilber erzeugten. — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorsilber in der Glühhitze erhält man krystallischen Argentit. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 823; *J. B.* 1851, 17). — Silber oder salpeters. Silberoxyd mit wässriger schwefliger Säure auf 200° erhitzt, liefern mikroskopische Krystalle vom Aussehen des Argentits. Beim Erhitzen von metallischem Silber mit Schwefel und Wasser wird nur amorphes Schwefelsilber erhalten. GEITNER (*Ann. Pharm.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142). — Bildet den dünnen, erst gelben, dann braunen Ueberzug, mit welchem schwefelhaltigen Dämpfen ausgesetzte Silbergeräthe anlaufen. PROUST. — Das künstliche Schwefelsilber zeigt 6,8501 spec. Gew. KARSTEN. Natürliches sowohl wie künstliches Schwefelsilber ist geschmeidig, schwärzlich bleigrau und leicht schmelzbar. — Das *Argentit* krystallisirt tesseral. Beobachtet sind O, ∞O, ∞O∞, O2, 2O2. Die Flächen meist wenig glatt. Spaltbar in Spuren nach den Flächen eines Rhombendodekaeders. Auch baum-, faden-, netzförmig oder dicht. Spec. Gew. 7,196 bis 7,365. Härte 2 bis 2,5. Metallglänzend, vollständig schneidbar. Hält zuweilen kleine Mengen von Blei, Kupfer oder Eisen. S. die Analysen von KLAPROTH (*Beitr.* 1, 158), LINDAKER (*Vogl*; *Mineralreichth. Joachimsthals*, Teplitz 1857, 78), in DANA's System, 5. Aufl. 38. — Der *Daleminzit* gleicht übrigens dem Argentit, aber krystallisirt rhombisch. Beobachtet sind: ∞P = 116°; 0P, ∞P$\breve{\infty}$, 2P$\breve{2}$. Er erscheint also isomorph mit Chalcocit (Kupferglanz). BREITHAUPT (*Berg- u. hüttenm. Zeitung* 21, 98; 22, 44). Spec. Gew. 7,044 bis 7,049. Härte 2 bis 2,5. — Der *Acanthit* ist ebenfalls rhombisch und dem Argentit sehr ähnlich. Die sehr flächenreichen Krystalle von prismatischem Habitus, durch Vorwalten der Flächen in der Zone der Hauptaxe, in welcher außer ∞P noch die beiden Pinakoide ∞P$\breve{\infty}$ und ∞P$\bar{\infty}$ vorkommen. An den Enden der Hauptaxe treten zahlreiche Domen und Pyramiden, sowie auch das basische Pinakoid auf. — ∞P : ∞P = 110°54'; 0P : P$\bar{\infty}$: 124°42'; 0P : P$\breve{\infty}$ = 135°10'; 0P : P = 119°42'. Zwillinge nach P$\bar{\infty}$. Spaltbarkeit undeutlich. Spec. Gew. 7,16 bis 7,326. Härte 2,5 oder niedriger. KENNGOTT (*Pogg.* 95, 462); DAUBER (*Wien. Akad. Ber.* 39, 685).

Zersetzt sich an der Luft erhitzt in schweflige Säure und Metall; bei gelindem Rösten entsteht auch etwas schwefels. Silberoxyd. LARRANAGA (*Gilb.* 22, 304). — Liefert beim Schmelzen mit Eisen Schwefeleisen und Silber, beim Schmelzen mit Blei Schwefelblei und Silberblei; läßt sich mit Silber nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen (*Niello*). — Zerfällt beim Glühen in Wasserstoff in Schwefelwasserstoff und Silber. H. ROSE. — Entwickelt in einem Strom von Wasserdampf geglüht Schwefelwasserstoff und bedeckt sich mit etwas metallischem Silber. REGNAULT. — Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). Hierbei liefern 100 Schwefelsilber 115,43 Chlorsilber. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 72). — Löst sich in ziemlich conc. Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. — Wird nicht durch wässriges Kupferchlorid zersetzt. KARSTEN. BOUSSINGAULT. Hält jedoch die Kupferlösung Kochsalz, so erfolgt Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Schwefelkupfer. 100 Th.

Schwefelsilber liefern dabei in einigen Tagen 146 Th. eines Gemenges von Chlorsilber und Schwefelkupfer. Zuerst zersetzt sich die Hälfte des Schwefelsilbers mit Kupferchlorid in Chlorsilber, in freien Schwefel und in Kupferchlorür, welches im Kochsalz gelöst bleibt. $Ag^2S + 2CuCl^2 = 2AgCl + S + Cu^2Cl^2$. Hierauf zersetzt sich das Kupferchlorür mit der andern Hälfte des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Kupfersulfür. $Ag^2S + Cu^2Cl^2 = 2AgCl + Cu^2S$. Daher zersetzt sich auch das Schwefelsilber in der Lösung des Kupferchlorürs in Kochsalz. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 51, 350). — Das Schwefelsilber löst sich nicht in wässrigem Ammoniak. Nur wenn es in Gesellschaft von Chlorsilber gefällt wurde, löst es sich mit diesem einem Theile nach. Gredy (*Compt. rend.* 14, 757). Es löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure, Berthier, und in salpeters. Quecksilberoxydlösung. Wackenroder. Es löst sich in Cyankaliumlösung. Die Lösung wird nur durch einen großen Ueberschuß von Schwefelkalium schwarz gefällt; sie wird durch Nitroprussidnatrium violett gefärbt; Salzsäure schlägt Schwefelsilber nieder. Hahn (*Berg- u. hüttenmänn. Zeit.* 29, 66; *Chem. Centr.* 1870, 240).

			Vauquelin.	Berzelius.	Stas. (1)	Wenzel.
2 Ag	215,86	87,063	87,27	87,032	87,068	85,5
S	32,07	12,937	12,73	12,968	12,932	14,5
Ag^2S	247,93	100,000	100,00	100,000	100,000	100,0

B. *Unterschwefligsaures Silberoxyd.* — Tropft man verdünnte neutrale salpeters. Silberlösung in kleiner Menge allmählich zu verdünntem unterschwefligs. Kali, so verschwindet die weiße Trübung beim Schütteln; bei mehr Silberlösung entstehen graue Flocken, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckt von gelöstem unterschwefligs. Silberoxyd sehr süß, und ist nicht mehr durch Kochsalz, aber durch Schwefelwasserstoff fällbar. Bei noch mehr Silberlösung wird der Niederschlag plötzlich braun und dann zu schwarzem Schwefelsilber, die Flüssigkeit schmeckt nicht mehr süß und läßt sich durch Kochsalz fällen. — Mischt man die Lösung des unterschwefligs. Kalis sogleich mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von Silberlösung, so geht der anfangs weiße Niederschlag bald durch Blaßgelb, Grüngelb, Gelbbraun und Rothbraun in das Braunschwarz des Schwefelsilbers über. Eine Lösung des Kalisalzes, welche auf 1 Th. unterschweflige Säure 97800 Wasser hält, giebt mit Silberlösung nach einigen Minuten noch eine braune Färbung. — Man fügt mäßig verdünnte Silberlösung zu überschüssigem conc. unterschwefligs. Natron, wäscht das gefällte graue Gemenge von unterschwefligs. Silberoxyd und Schwefelsilber mit kaltem Wasser, zieht durch Ammoniak das unterschwefligs. Silberoxyd aus, schlägt es aus der Lösung durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure nieder und trocknet es möglichst schnell durch Auspressen. — Schneeweißes Pulver, von süßem Geschmack. Wenig in Wasser löslich. Herschel (*Edinb. Phil. J.* 1, 26; 2, 154). — Zersetzt sich leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure: $Ag^2.O^2.S^2O = Ag^2S + SO^3$. H. Rose. Das unterschwefligs. Silberoxyd verbindet sich mit andern unterschwefligs. Salzen zu *unterschwefligs. Silberoxyd-Doppelsalzen.* Die unterschwefligs. Silberoxyd-Alkalien erhält man, indem man in unterschwefligs. Alkali auflöst: entweder unterschwefligs. Silberoxyd, oder reines Oxyd (wo Alkali frei wird), oder ein Silberoxydsalz oder Chlorsilber, wobei sich zugleich ein anderes Alkalisalz erzeugt. Sie lassen sich aus der wässrigen Lösung durch Weingeist niederschlagen und damit waschen. Sie schmecken äußerst süß, und werden durch mäßige Wärme zersetzt, daher sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume mit Vitriolöl getrocknet werden müssen. Herschel.

Pentathionsäure färbt sich mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd zuerst braun, dann dunkler unter Bildung von Schwefelsilber; mit salpeters. Silberoxyd erzeugt sie eine gelbe, bald schwarz werdende Fällung. Kessler. — *Tetrathionsäure* wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt. Kessler. Sie giebt mit salpeters. Silberlösung einen weißen Niederschlag, der in wenigen Secunden gelb, dann schwarz wird. Fordos u. Gélis. — *Trithionsäure* verhält sich wie Tetrathionsäure. Trithionsaures Kali giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelbweißen Niederschlag, der sich schnell durch Bildung von Schwefelsilber und schwefels. Silberoxyd schwärzt. Langlois.

C. *Schwefligsaures Silberoxyd.* — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch nicht überschüssige wässrige schweflige Säure oder schwefligs. Alkali. Selbst durch die freie Säure wird fast alles Silber gefällt. Berthier. Ein Ueberschuß der Säure wirkt zersetzend, Muspratt, und verwandelt den Niederschlag bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit, beim Kochen sogleich, in metallisches Silber. H. Rose (*Pogg.* 33, 240). Ein Ueberschuß des schwefligs. Alkalis würde den Niederschlag wieder lösen. H. Rose. — Weißer körniger Niederschlag, Berthier; er gleicht gefälltem Chlorsilber, hält kein Wasser, und schmeckt unangenehm. Muspratt (*Ann. Pharm.* 50, 286). Das Salz färbt sich an der Luft [am Lichte?] dunkelpurpurn, dann schwarz. Muspratt. Es zerfällt, für sich oder unter Wasser auf 100° erhitzt, in Silber und schwefels. Silberoxyd, Berthier, mit Wasser bei 200° in krystallisches Silber und schwefels. Silberoxyd. Geitner. [Zugleich wird wohl auch schweflige Säure frei: $2Ag^2.O^2.SO = Ag^2 + Ag^2.O^2.SO^2 + SO^2$, Gmelin.] Die Zersetzung erfolgt schneller und vollständiger, wenn das Wasser etwas schwefligs. Kali hält. Berthier. Auch Gegenwart von schwefliger Säure im Wasser begünstigt die Zersetzung. Muspratt. Das Salz entwickelt vor anfangendem Glühen schweflige Säure und läßt Silber nebst schwefels. Silberoxyd, welches bei stärkerem Glühen in Silber, Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt. Muspratt. Stärkere Säuren, nicht Essigsäure, entwickeln aus dem Salze die schweflige Säure. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82). — Das Salz löst sich nicht, Berthier, sehr wenig, Muspratt, in Wasser; es löst sich fast gar nicht in wässriger schwefliger Säure, aber leicht in Ammoniak. Berthier. Es löst sich in wässrigen schwefligs. Alkalien zu leicht zersetzbaren Doppelsalzen.

			Muspratt.
Ag^2O	232	78,38	79,02 bis 77,76
SO^2	64	21,62	
$Ag^2.O^2.SO$	296	100,00	

D. *Unterschwefelsaures Silberoxyd.* — Durch Auflösen des kohlens. Silberoxyds in der wässrigen Säure. Heeren. Die Säure muß unmittelbar nach ihrer Darstellung verwendet werden, da sie sonst theilweise zersetzt ist. Stas (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 117). — Rhombisch, von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P und die beiden Pinakoide $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$, beide gegen das Prisma wenig ausgedehnt; oben die Pyramiden P und $2P\breve{2}$ (letztere schwach entwickelt), sowie das Makrodoma $P\bar{\infty}$. — P = 126°54', 125°54' (Polkanten), 70°10' (Mittelkante). — ∞P = 90°52'; $\infty P : \infty P\bar{\infty}$ = 135°26'; $\infty P : \infty P\breve{\infty}$ = *134°34'; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) = 118°54'; $\infty P : P\bar{\infty}$ = 111°14'; $P : \infty P$ = *129°35'; $P : P\bar{\infty}$ = 153°27'; $P : \infty P\bar{\infty}$ = 117°3'; $P : \infty P\breve{\infty}$ = 116°33'; $2P\breve{2} : P\bar{\infty}$ = 135°1'; $2P\breve{2} : \infty P\bar{\infty}$ = 111°4'; $2P\breve{2} : \infty P\breve{\infty}$ = 134°59'; $P : 2P\breve{2}$ = 161°34'. — Die Krystalle sind luftbeständig, schwärzen sich am Lichte; zerfallen beim Erwärmen zu einem grauen Pulver, welches beim Auflösen in kochendem Wasser wenig Schwefelsilber läßt. In 2 Th. Wasser von 16° löslich. Heeren (*Pogg.* 7, 191).

			Heeren.
Ag^2O	232	56,31	56,15
S^2O^5	144	34,95	
2 H^2O	36	8,74	
$Ag^2.O^2.S^2O^4,2H^2O$	412	100,00	

E. *Schwefelsaures Silberoxyd.* — a. *Gesättigt.* — 1. Man kocht Silberfeile mit 1½ Th. Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Stas (*Bull. de l'Acad. r. de Belgique* [2] 9, 322) erhitzt in einem Platinkessel durch Milch-

zucker reducirtes Silber (III, 900) mit conc. Schwefelsäure, bis alles Silber in Sulfat verwandelt ist, verjagt die überschüssige Säure durch Erhitzen, wäscht das erkaltete Salz mit Wasser und erhitzt es allmählich im Platingefäß bis über den Siedepunct der Schwefelsäure. — 2. Man löst das kohlens. Salz in verdünnter Schwefelsäure. — 3. Man verdampft salpeters. Silberlösung mit Schwefelsäure zur Trockne. — 4. Man fällt sie durch Glaubersalz oder durch verdünnte Schwefelsäure. STAS gießt die Lösung des salpetersauren Silberoxyds in verdünnte, in einem Platingefäß kochende Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mehrmals mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und kocht jedesmal eine halbe Stunde, wäscht dann mit kaltem Wasser und erhitzt gegen 350° in einem von organischen Substanzen völlig befreiten Luftstrom. Im anderen Falle wird das Salz beim Erhitzen zuerst grünlich, dann violett. — Nach MITSCHERLICH erhält man die schönsten Krystalle dieses Salzes aus seiner Lösung in Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung in Schwefelsäure von weniger als 1,5 spec. Gew. bildet das Salz lockere Blättchen aus aneinander gereihten Rhombenoktaedern bestehend. Größere Krystalle und zwar meistens gelbliche reine Oktaeder bilden sich, wenn die Lösung des Salzes in 15 bis 20 Th. Säure an der Luft allmählich Wasser aufnimmt. C. SCHULTZ (*Pogg.* 133, 137). — Blendend weiße, STAS, meistens sehr kleine, glänzende wasserfreie Krystalle des rhombischen Systems, welche isomorph mit denen des entsprechenden Natronsalzes sind. Die Krystalle sind von pyramidalem Habitus. P herrscht vor, daneben $^1/_3$P, ∞P (sehr schmal) und ∞P$\breve{\infty}$. — P = *136°20′, 72°34′ (Polkanten), *125°11′ (Mittelkante); ∞P = 130°28′; P : ∞P = 152°35′,5; P : ∞P$\breve{\infty}$ = 111°50′; $^1/_3$P : ∞P = 122°43′; $^1/_3$P : ∞P$\breve{\infty}$ = 103°5′; P : $^1/_3$P = 150°7′5. Zwei an den stumpferen Polkanten der Pyramide P liegende Flächen, sammt ihren Parallelflächen, dehnen sich oft zu einem rhombischen Prisma aus. Spaltbar sehr vollkommen nach ∞P$\breve{\infty}$, etwas weniger nach P. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 138). Spec. Gew. 5,341 KARSTEN, 5,410 FILHOL, des geschmolzenen Salzes 5,425 SCHRÖDER. — Decrepitirt ziemlich stark gegen 300°, dann verliert das Salz selbst beim Schmelzen kaum an Gewicht, falls das Schmelzen im Platingefäß und bei Abwesenheit organischer Substanzen geschieht. Schmilzt erst bei dunkler Rothgluth. Glasgefäße werden von geschmolzenem Salze angegriffen. STAS. Wird nur in sehr hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure und Sauerstoff zu Metall reducirt. GAY-LUSSAC. Wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäurehydrat zu Silber reducirt; bei höherer Temperatur bilden sich zuerst Schwefelsilber und Wasser, dann Silber und Schwefelwasserstoff. STAS. — Zerfällt mit Kohle gemengt, schon bei dunklem Glühen in Silber und in gleiche Maße von kohlens. und schwefligs. Gas. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 70). — Wird beim Glühen in Kohlenoxyd zu Metall. STAMMER (*Pogg.* 82, 136). — Löst sich in 87 Th. Wasser, WENTZEL, bei 100° in 68,58 Th. Wasser. Die Lösung siedet bei 100°. KREMERS (*Pogg.* 92, 497; *J. B.* 1854, 294). Leichter in Salpetersäure löslich, auch in Vitriolöl und wird daraus zum Theil durch Wasser gefällt. SCHNAUBERT (*Von der Verwandtschaft*, S. 65). Vergl. unten.

b. *Halbgesättigt.* — Krystallisirt aus einer Auflösung von a in weniger als 3 Th. Schwefelsäurehydrat in schwach gelblichen Prismen.

	a.		STAS (Mittel).
2 Ag	215,86	69,203	69,203
SO^4	96,07	30,797	
$Ag^2.O^2.SO^2$	311,93	100,000	

	b		SCHULTZ.
Ag	108	52,75	50,60
H	1	0,49	0,52
SO^4	96	46,76	48,62
$AgH.O^2.SO^2$	205	100,00	99,74

c. $2Ag^2O,3H^2O,5SO^3,2H^2O$. — Beim Erkalten der Lösung von a in 4 bis 6 Th. Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. bilden sich große dünne perlglänzende Blättchen. — d. $Ag^2O,3H^2O,4SO^3,2H^2O$. — 1. Aus einer Lösung von a in 8 bis 10 Th. Säure von 1,6 bis 1,7 spec. Gew. scheiden sich farblose flache Prismen ab. — 2. Die Lösung von a in 6 bis 10 Th. Schwefelsäure bildet, an der feuchten Luft sich verdünnend, lange große Prismen. — Schmilzt theilweise bei 100°, wird erst bei 150° vollständig flüssig und erstarrt dann beim Erkalten zu einer großblättrig-krystallischen Masse, die sich nach mehreren Tagen auch im zugeschmolzenen Gefäße in kleine flache glänzende Prismen verwandelt. — Es scheinen sich aus verschieden conc. Lösungen noch andere Salze zu bilden, die aber bei wiederholter Darstellung nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. C. SCHULTZ (*Pogg.* 133, 137; *J. B.* 1868, 154).

		c		SCHULTZ.
4	Ag	432	45,28	44,91
10	H	10	1,05	1,08
5	SO^4	480	50,31	51,19
2	O	32	3,36	
$4AgH.O^2.SO^2,H^2.O^2.SO^2,2H^2O$		954	100,00	

		d		SCHULTZ.
	Ag	108	33,64	33,41
5	H	5	1,56	1,59
2	SO^4	192	59,81	60,04
	O	16	4,99	
$AgH.O^2.SO^2,H^2.O^2.SO^2,H^2O$		321	100,00	

Folgendes Verhältniß des Silbers zur Schwefelsäure verdient eine genauere Erforschung: Von einer Silberplatte, 20 Gran schwer, mit 120 Gran wasserfreier Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, lösen sich 6 Gran ohne alle Entwicklung von schwefliger Säure zu einer klaren braunen Flüssigkeit. Die Einwirkung der trocknen Säure auf das Silber beginnt augenblicklich, und die Lösung schwärzt die Finger, wie andere Silberlösungen. Auch rauchendes Vitriolöl löst in der Kälte Silber auf, und selbst englisches, zuvor durch Einkochen concentrirt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 16, 108).

F. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelsilber.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium giebt mit salpeters. Silberoxyd einen dunkelbraunen, im Ueberschuß des Calciumsalzes mit dunkler Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz, glänzend und schwierig zu pulvern ist, bei der Destillation viel Schwefel und wenig Schwefelkohlenstoff liefert und mit Kohle gemengtes Schwefelsilber läßt. BERZELIUS.

G. *Schwefelphosphorsilber.* — a. $2Ag^2S,P^2S$. — Durch Glühen von c oder d. — Dunkelbraunes Pulver. — b. Ag^2S,P^2S. — *Silbersulfosubphosphit.* — Man befeuchtet aus Chlorsilber durch Zink und Salzsäure reducirtes und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Silber im Kugelapparat mit Schwefelphosphor (P^2S) und erwärmt in einem Strom von Wasserstoffgas ganz gelinde. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwicklung, wobei sich ein phosphorreicher Schwefelphosphor verflüchtigt; der Rest des überschüssigen Schwefelphosphors wird durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrome entfernt. War das Silber in der Wärme getrocknet, so wird es silberweiß und verbindet sich nicht mehr vollständig mit dem Schwefelphosphor, so daß Silberflittern beigemengt bleiben. Auch bereits gebildetes Schwefelsilber nimmt den Schwefelphosphor sehr unvollständig auf. — Schwarz, von dunkelviolettbraunem Pulver. Kommt in der Retorte bei anfangendem Glühen in teigigen Fluß und entwickelt dann unter starkem Aufblähen Schwefelphosphor, P^2S, während Schwefelsilber bleibt. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 254).

	b.		Berzelius.
2 Ag	216	63,16	63,76
2 P	62	18,13	18,00
2 S	64	18,71	18,25
Ag^2S,P^2S	342	100,00	100,01

c. *Dreifach-Schwefelphosphorsilber.* — *Silbersulfophosphit.* — Beim Erhitzen von feinzertheiltem Silber mit Phosphor und Schwefel in einem Wasserstoffstrome erfolgt die Verbindung mit äußerster Heftigkeit, wobei sich der meiste überschüssige Phosphor verflüchtigt, dessen Rest in einem Wasserstoffstrome zu entfernen ist. — Grauer Klumpen, leicht zu hellgelbem Pulver zerreiblich, einige Metallflitter haltend. Entwickelt in einer Retorte bei anfangendem Glühen Schwefel und läßt die dunkelbraune Verbindung a. Löst sich sehr leicht in Salpetersäure ohne Abscheidung von Schwefel. Berzelius.

			Berzelius.
4 Ag	432	66,06	66,30
2 P	62	9,48	8,24
5 S	160	24,46	25,48
$2Ag^2S,P^2S^3$	654	100,00	100,02

d. *Fünffach-Schwefelphosphorsilber.* $Ag^4.S^4.P^2S^3$. — Bei gelindem Erhitzen von b mit 4 At. Schwefel verflüchtigt sich unter Schmelzen die Hälfte des sich bildenden Fünffach-Schwefelphosphors, beim Erkalten erhält man eine bräunlich pomeranzengelbe Masse von satt gelbem Pulver, welche bei abgehaltener Luft geglüht unter Verlust von Schwefel in a übergeht. Berzelius.

Silber und Selen.

A. *Selensilber.* — Findet sich in Verbindung mit etwas Selenblei natürlich. S. Silber und Blei. — Das Silber läßt sich leicht mit Selen zusammenschmelzen, es wird durch Selendämpfe, selenige Säure und Selenwasserstoff geschwärzt; Selenwasserstoff erzeugt mit Silbersalpeter einen schwarzen Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrau wird und in der Rothglühhitze ohne Selen zu entwickeln zu einer silberweißen, etwas ductilen Kugel schmilzt. Diese verliert das Selen nicht vollständig bei langem Erhitzen an der Luft, auch nicht beim Schmelzen mit Borax, Alkalien oder Eisen, welches letztere zu einer körnigen, dunkelgelbbraunen Verbindung aufgenommen wird. Es löst sich in kochender Salpetersäure als selenigs. Silberoxyd, welches sich beim Erkalten krystallisch, beim Vermischen mit Wasser pulvrig abscheidet. Berzelius.

			Berzelius.
2 Ag	216	73,12	73,16
Se	79,4	26,88	26,84
Ag^2Se	295,4	100,00	100,00

B. *Zweifach-Selensilber.* — Man erhitzt durch Selenwasserstoff gefälltes Selensilber mit überschüssigem Selen und entfernt den zu großen Ueberschuß durch Erhitzen bei abgehaltener Luft. — Grau, etwas geschmeidig, unter der Rothglühhitze mit spiegelglatter Oberfläche schmelzbar. Verliert bei abgehaltener Luft geglüht kein Selen, bei Luftzutritt so viel, daß es zu A wird. Berzelius.

C. *Selenigsaures Silberoxyd.* — 1. Aus salpeters. Silberoxyd fällt selenige Säure ein weißes Pulver. BERZELIUS. — 2. Auch durch Sättigen der wässrigen Säure mit kohlens. Silberoxyd. J. THOMSEN (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 598; *J. B.* 1869, 216). — Krystallisirt aus der mit heißem Wasser verdünnten Auflösung in Salpetersäure in Nadeln. Wird nicht durch das Licht geschwärzt. Schmilzt beinahe so leicht wie Chlorsilber zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten weiß und undurchsichtig, zerreiblich und von krystallischem Bruche wird. Entwickelt heftiger geglüht selenige Säure und Sauerstoff und überzieht sich mit metallischem Silber. Löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in heißer Salpetersäure, daraus durch kaltes Wasser fällbar. BERZELIUS. Liefert mit Brom und Wasser geschüttelt Bromsilber und reine Selensäure. J. THOMSEN.

			BERZELIUS.
Ag^2O	232	67,56	67,29
SeO^2	111,4	32,44	32,71
$Ag^2.O^2.SeO$	343,4	100,00	100,00

D. *Selensaures Silberoxyd.* — Isomorph mit dem schwefels. Salze. — P = *135°42′, 73°54′ (Polkanten), *123°30′ (Mittelkante). MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 138).

Silber und Jod.

A. *Jodsilber.* — Findet sich natürlich. — Bildet sich 1. beim Erhitzen beider Stoffe. — 2. Als Niederschlag beim Vermischen eines aufgelösten Silbersalzes mit Jodwasserstoff oder einem wässrigen Jodmetall. Auch Chlorsilber, Bromsilber und viele andere unlösliche Silbersalze werden durch wässrige Jodmetalle in Jodsilber umgewandelt; conc. Jodwasserstoffsäure treibt aus Chlorsilber unter Bildung von Jodsilber Chlorwasserstoff aus. H. DEVILLE. — 3. Wässrige Jodwasserstoffsäure wirkt auf Silber schon in der Kälte heftig unter Wasserstoffentwicklung, bis sich die Flüssigkeit mit Jodsilber gesättigt hat. Beim Erwärmen beginnt die Einwirkung wieder, und hierauf scheiden sich beim Erkalten große farblose Krystallblättchen aus, die aus der Flüssigkeit genommen sich bald zersetzen und wahrscheinlich Jodsilberwasserstoff sind. Die Mutterlauge liefert beim Stehen an der Luft ziemlich dicke hexagonale Prismen von Jodsilber, ganz mit dem natürlichen übereinstimmend. H. DEVILLE (*Compt. rend.* 32, 894; *J. B.* 1856, 412). Ein Gemisch von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure liefert nur Jodsilber. DEVILLE (*Compt. rend.* 43, 970; *J. B.* 1856, 412). — 4. Wässrige Jodkaliumlösung wird in Berührung mit metallischem Silber alkalisch unter Jodsilberbildung. Auch bei Einwirkung von Silber auf geschmolzenes Jodkalium bei Kirschrothgluth in einem Porcellantiegel entsteht Jodsilber nebst kiesels. Kali und zuweilen etwas freiem Silicium. DEVILLE. — 5. Kocht man Quecksilberjodid mit schwach überschüssigem salpeters. Silberoxyd, so scheiden sich beim Erkalten aus der (salpeters. Quecksilberoxyd haltenden) Flüssigkeit glänzende lichtbeständige Tafeln von Jodsilber. Bei Anwendung von Quecksilberjodür scheint sich salpeters. Quecksilberoxydul und Jodsilber zu bilden. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 242; *J. B.* 1857, 255). S. auch salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber (III, 959). — Das natür-

liche sowohl, wie das künstliche Jodsilber [(3) und (5)] krystallisirt hexagonal und ist isomorph mit Greenockit (III, 67). Beobachtet sind die Flächen 0P, ½P, P, 2P, 4P, ∞P. — 0P : P = 138°46′; 0P : 2P = 118°; 0P : 4P = 104°53′; 0P : ½P = 154°49′; P : 2P = 127°36′. Spaltbar vollkommen nach der Basis. Auch dicht oder in dünnen Platten mit blättriger Structur. Spec. Gew. des natürlichen 5,5 bis 5,71. Biegsam und schneidbar. Citrongelb bis bräunlich-durchscheinend. Opt. Eigenschaften, Descloizeaux (*J. B.* 1867, 44). — Das gefällte ist blaßgelb. — Spec. Gew. des geschmolzenen 5,0262 Karsten, 5,614 P. Boullay, 5,50 Filhol, 5,91 Schiff, bei 0° 5,687 Deville, des krystallisirten bei 14° 5,669, des amorphen gepreßten 5,596. Damour. Dehnt sich zwischen — 10° und + 70° beim Erkalten aus und zieht sich beim Erwärmen zusammen. Fizeau (*Compt. rend.* 64, 314, 771; *J. B.* 1867, 43). Verändert sich im völlig reinen Zustande selbst im directen Sonnenlichte nicht, außer bei Gegenwart von Spuren salpeters. Silberoxyds oder von schwefliger Säure. Stas (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 134). Mit überschüssigem Jodkalium dargestelltes Jodsilber verändert sich nicht am Licht, das mit überschüssiger Silberlösung dargestellte (Silbersalpeter haltende; Stas) färbt sich blaßgrau und bei Gegenwart von salpeters. Silberoxyd tief grünlich schwarzgrau, ohne Jod zu entbinden. Säuren, selbst verdünnte, verlangsamen die Wirkung; Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. stellt die gelbe Farbe wieder her ohne Silber zu lösen, Jodkalium gleichfalls; letzteres färbt das durch überschüssige Silberlösung gefällte tiefgelbe Salz blaßgelb und hebt seine photochemische Empfindlichkeit völlig auf. H. Vogel (*Pogg.* 119, 497; *J. B.* 1863, 286). — Nur das in einer Collodiumschicht fein zertheilte Jodsilber erfährt durch das Licht eine moleculare Veränderung und erst bei Zusatz von Ricinusöl wird hierbei Jod frei. Jodsilber mit einer 8- bis 12-procentigen Lösung von salpeters. Silberoxyd bedeckt, zerfällt am Lichte in Subjodür, Ag^4J^2, und freies Jod, welches aus der Silberlösung Jodsilber fällt und Salpetersäure und Sauerstoff frei macht. [? S. M. J.] Unter gesättigter salpeters. Silberlösung scheidet Jodsilber im diffusem Licht einen röthlichen Körper aus, welcher an Wasser freies Jod abgiebt und im directen Sonnenlichte aus der Silberlösung sogleich Jodsilber fällt. Unter Ferrocyankaliumlösung belichtet bildet das Jodsilber fast augenblicklich Silbersubjodür, Jodkalium und Ferridcyankalium. Reissig (*Wien. Acad. Anz.* 1865, 202; *J. B.* 1865, 280). Ueber Verhältnisse, welche andeuten, daß die Veränderung, welche belichtetes Jodsilber erleidet, nur eine moleculare ist, s. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 40, 109, 42, 198; *J. B.* 1865, 282; 1866, 262). Jodsilbercollodium ist empfindlich bis über die Fraunhofer'sche Linie G hinaus. Schultz-Sellack (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 210). Photographisch unempfindliches Jodsilber wird nach Kaiser (*Photogr. Arch.* 5, 413, 6, 263; *J. B.* 1865, 279) in einer Ozonatmosphäre schnell empfindlich, nach Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 39, 74; *Photogr. Arch.* 6, 264; *J. B.* 1865, 279) nicht. — Schmilzt bei schwachem Rothglühen zu einer je nach der Temperatur gelben, rothen oder dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Die erstarrte Masse ist schmutziggelb, undurchsichtig und von körnigem Bruche, Berzelius, sie ist schmutziggelb, hornartig, Stas, sie ist glashell. Schultz-Sellack (*Pogg.* 139, 182). — Wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb. Tränkt man Papier mit Silberlösung, dann mit verdünnter Jodkaliumlösung, so ertheilt das gefällte Jodsilber dem Papier eine blaßgelbe Farbe, die bei jedesmaligem Erhitzen (am besten über einem mehrfach zusammengefalteten engen Drahtgitter, A. Vogel) dunkel wird und beim Erkalten, schon durch das Berühren mit dem kalten Finger, wieder blaß. Eine Stelle des Papiers mit Kali befeuchtet wird weiß und bleibt so beim Erhitzen; eben so mit Ammoniak, nur daß dieses allmählich wieder verdunstet, womit die dunkle Färbung beim Erhitzen wieder eintritt. Talbot (*Phil. Mag. J.* 12, 258; *Pogg.* 46, 326). Der Versuch läßt sich auch auf Porcellan anstellen. Erdmann (*J. pr. Chem.* 14, 123). — Verflüchtigt sich

vor dem Löthrohr mit grüner Flamme und weißem stehenden Rauch, wobei nur wenig Silber auf der Kohle bleibt. — Sublimirt, am besten wenn es mit Quarzpulver gemengt ist, bei Weißglühhitze. A. Vogel. — Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Silber, Jodkalium und Sauerstoff. H. Davy. Die Zersetzung ist unvollständig. A. Vogel (*N. Rep. Pharm.* 20, 129; *Chem. Centr.* 1871, 414). Auch durch Schmelzen mit kohlens. Natronkali läßt sich Jodsilber nicht vollständig zerlegen. Kr. — Wird erst in der höchsten Weißglühhitze und dann nur sehr unvollständig durch Wasserstoff reducirt. A. Vogel (*N. Rep. Pharm.* 20, 385). — Bei Gegenwart von Wasser oder verdünnten Säuren scheiden Zink und Eisen metallisches Silber ab, und zwar ist die Zersetzung durch Eisen vollständig, die durch Zink nicht. H. Rose. — Die durch Zink und verdünnte Essigsäure ist ganz vollständig. S. M. J. Antimon und Wismuth sind selbst beim Kochen ohne Wirkung. Wässriges Kali oder Natron färben das Jodsilber bräunlich, doch tritt Zersetzung erst beim Kochen und nach Naquet (*Bull. soc. chim.* 27. Janvier 1860; *J. B.* 1860, 201) und A. Vogel auch dann nur sehr unvollständig ein. Kohlensaures Kali und Natron verändern die Farbe nur wenig, kohlens. Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia, so wie Strontian, Kalk oder Magnesia, sind auf nassem Wege ohne Wirkung. — Wird in einem Strom von Chlorgas bei gewöhnlicher Temp. weiß, unter Aufnahme von Chlor, und entwickelt dann bei gelindem Erwärmen das Jod. Hierbei liefern 100 Th. Jodsilber 60,9 bis 62,18 Chlorsilber. Berzelius (*Pogg.* 14, 558). — Geschmolzenes Jodsilber setzt sich besonders deutlich bei 700° mit trocknem Chlorwasserstoff zu Chlorsilber und Jodwasserstoff um, welcher letztere theilweise zerfällt. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 203; *J. B.* 1867, 174). — Wird durch erhitzte conc. Salpetersäure (mit $2H^2O$, Naquet) oder Schwefelsäure (bei 180° Ladenburg) unter Jodentwicklung in salpeters. oder schwefels. Silberoxyd verwandelt; Wasserzusatz stellt einen Theil des Jodsilbers wieder her. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; auch nicht Phosphorsäure. Brandes (*Schw.* 61, 255). Salpeters. Quecksilberoxydlösung löst Jodsilber, Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 328), besonders in der Wärme; dasselbe krystallisirt beim Erkalten unverändert. Debray (*Compt. rend.* 70, 995; *J. B.* 1870, 374). Vergl. oben (5). — Wässriges Ammoniak färbt das Jodsilber blasser, (nach A. Vogel (*N. Rep. Pharm.* 5, 53; *J. B.* 1856, 413), indem Ammoniak gebunden wird) und löst nach H. Rose (*Pogg.* 31, 583) eine Spur auf. 1 Th. Jodsilber löst sich in 2510 Th. wässrigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew., Martini (*Schw.* 56, 154), in 2493 Th. von 0,89 spec. Gew., Wallace u. Lamont (*Chem. Gaz.* 1859, 137; *J. B.* 1859, 670). — Wasser löst kein Jodsilber; conc. wässriges Jodkalium löst es ziemlich reichlich; wird die Lösung mit Wasser vermischt, so fällt nach Field (*Chem. News* 3, 17; *J. B.* 1861, 315) alles wieder nieder. Nach älteren Beobachtungen lösen conc. Chlorkalium oder Chlornatrium das Jodsilber ziemlich reichlich, nach Field lösen sie es in der Kälte nicht, beim Kochen lösen sich Spuren, die sich beim Erkalten wieder abscheiden. In viel Wasser suspendirtes Jodsilber löst sich, doch schwierig, in unterschwefligs. Natron, scheidet sich aber auf Zusatz von Jodkalium wieder ab. Field.

			Stas (Mittel).	Marignac.	Damour. (Algodones).
Ag	107,93	45,97	45,970	45,904	45,72
J	126,85	54,03	54,030	54,096	54,03
AgJ	234,78	100,00	100,000	100,000	99,75

Marignac wog in der Luft, Stas im Vacuum; beide Bestimmungen sind auf das Vacuum reducirt identisch. — Damour (*Ann. min.* [5] 4, 329). Andere Analysen des natürlichen Jodsilbers: Domeyko (*Ann. min.* [4] 6, 158); J. L. Smith (*Sill. Am. J.* [2] 18, 374); Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 241). Auch Dana's *Syst.* 5. Ed. 117.

B. *Jodsaures Silberoxyd.* — Bildet sich neben Jodsilber beim Einwirken von Jod (auch von weingeistigem, Weltzien) auf Silberoxyd oder salpeters. Silberoxyd, falls die Silberverbindung im Ueberschuß zugegen ist. Weltzien. Naquet. S. auch salpeters. Silberoxyd und Jod. — Man fällt Jodsäure durch salpeters. Silberoxyd, Gay-Lussac, Ladenburg, durch jods. Natron, Rammelsberg, oder, weil das jods. Silberoxyd salpeters. Silberoxyd mit nieder reißt, besser schwefels. Silberoxyd durch Jodsäure oder jods. Kali, oder unterschwefels. Silberoxyd durch jods. Kali, wäscht mit kaltem, dann mit heißem Wasser, saugt das Waschwasser möglichst ab und trocknet bei 130° (150° Ladenburg) in trocknem, von organischen Substanzen befreitem Luftstrom. Stas. Die zu vermischenden Lösungen dürfen nur 2,5 Proc. zu fällende Substanz enthalten, sonst wird das Salz nicht hinreichend fein zertheilt, um gut gewaschen werden zu können. Stas. — Weißer Niederschlag. Gay-Lussac. Krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden rectangulären Säulen, frei von Ammoniak. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 572). Marignac (*Ann. min.* [5] 9, 51; *J. B.* 1856, 300) erhielt so rectanguläre Tafeln, die Er für monoklinisch hält. Es sind Combinationen von ∞P mit vorwaltendem Orthopinakoide $\infty P\infty$, und einem positiven und einem negativen Hemiorthodoma, welche letzteren beiden so stark horizontal gestreift sind, daß sie keine Messung erlauben. — $\infty P : \infty P\infty = 127°30'$ ungefähr. — Schwärzt sich nicht am Licht (außer bei Gegenwart organischer Substanzen). Stas. Hält nach Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 400) bis 200° hartnäckig etwas hygroskopisches Wasser zurück, Ladenburg erhielt aus dem bei 130° getrockneten Salz die berechnete Menge Jodsilber. Schmilzt beim Erhitzen unter sehr geringer Zersetzung und erstarrt milchweiß. Stas. Zerfällt in höherer Temp. in Sauerstoff und Jodsilber. Benckiser, Rammelsberg. — Nicht völlig unlöslich in Wasser. H. Rose. Läßt sich mit conc. Schwefelsäure auf 300° erhitzen, ohne daß Ausscheidung von Jod oder von Sauerstoff eintritt, so daß die eintretende Zersetzung sich auf Bildung von Jodsäure und schwefels. Silberoxyd beschränkt. Sind aber gleichzeitig organische Substanzen zugegen, so werden diese bereits bei 170° zu Kohlensäure und Wasser reducirt; bei überschüssigem jods. Silberoxyd bewirkt die hierbei freiwerdende Jodwasserstoffsäure Ausscheidung von Jod, ohne schweflige Säure zu erzeugen. Ladenburg (*Ann. Pharm.* 135, 1; *J. B.* 1865, 729). — Wird durch wässrige Salzsäure in Chlorsilber, Dreifach-Chlorjod, Wasser und Chlor zersetzt: $Ag.O.JO^2 + 6HCl = AgCl + JCl^3 + 3H^2O + Cl^2$. Filhol. Löst sich in Ammoniak; aus dieser Flüssigkeit fällt schweflige Säure Jodsilber, Gay-Lussac (*Gilb.* 49, 255), Salpetersäure bewirkt ein Opalisiren oder einen sehr geringen Niederschlag. H. Rose. Löst sich sehr schwierig in Salpetersäure, Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 255), in kochender Salpetersäure unzersetzt. Naquet. Bei Einwirkung von Jod auf jods. Silberoxyd wird Jodsäure frei. Aetzkali zersetzt das Salz schon in der Kälte rasch. Naquet (*Bull. soc. chim.* 27. Janvier 1860, 127; *J. B.* 1860, 201). — Kochendes wässriges Jodkalium erzeugt Jodsilber und jods. Kali, Naquet, conc. wässriges Jodkalium löst zur klaren Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure Jod und Jodsilber scheidet. $Ag.O.JO^2 + 6KJ + 6HCl = AgJ + 6KCl + 6J + 3H^2O$. Ladenburg.

		Stas. Gefunden u. berechnet.	Benckiser.	Rammelsberg.	Millon. (Mittel)	Ladenburg. (Mittel)
AgJ	234,78	83,0253	82,17	83,84	82,95	83,13
3O	48	16,9747				
$Ag.O.JO^2$	282,78	100,0000				

Marignac fand im Salze 40,80 Proc. Silberoxyd (Rechn. 40,99).

C. *Ueberjodsaures Silberoxyd.* — a. $5Ag^2O,J^2O^7$. — 1. Man vermischt möglichst neutrale Lösungen von überjods. Salzen mit Silbersalzen. Rammelsberg. Weder durch Zusatz von 1-, 2- oder 3-basisch überjods. Alkali zu überschüssiger Silberlösung, noch umgekehrt, erhält man nach Ihre (*Om öfverjodsyrans mättningskapacitet*, Örebro 1869, 20) ein Salz von constanter Zusammensetzung. Das wiederholt mit kochendem Wasser behandelte Salz war etwa $9Ag^2O,2J^2O^7$. — 2. Durch langes Behandeln des Salzes e, α mit kochendem Wasser. Rammelsberg. Hierbei wird das Salz zuerst zinnoberroth, dann dunkelbraun, fast schwarz und entwickelt Gasblasen. Das abgegossene Wasser ist anfangs durch Ueberjodsäure schwach sauer, dann neutral und setzt beim Erkalten Nadeln von jods. Silberoxyd ab. Ihre. — 3. Man behandelt Salz e, β kalt mit einer Lösung von salpeters. Silberoxyd. — Braunschwarz, nach dem Stehen fast schwarz, Rammelsberg, unter dem Mikroskop homogene, schwarze, abgerundete Körner. Ihre. — Wasserfrei. Läßt sich unzersetzt auf 200° erhitzen. Schmilzt in höherer Temp., entwickelt Sauerstoff und läßt im Mittel 87,42 Proc. eines Rückstandes, der auf 100 Th. im Mittel 35,98 Proc. Jodsilber und 64,12 Silber hält (Rechn. 87,42; 35,23; 64,77). Rammelsberg. Diese Angaben lassen sich nicht mit denen von Fernlundh (unter c) vereinigen. S. M. J. — Löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak, in letzterem schwieriger nach dem Trocknen. Die salpeters. Lösung giebt beim Abdampfen gelbe Krystalle von e, β. Rammelsberg (*Pogg.* 134, 386; *J. B.* 1867, 166).

			Ihre (2).	Rammelsberg.
10 Ag	1080	70,77	70,35	87,42
2 J	254	16,65	16,74	
12 O	192	12,58	12,72	
$5Ag^2O,J^2O^7$	1426	100,00	99,81	

b. $4Ag^2O,J^2O^7$. — 1. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz e, β geht, mit Ammoniak übergossen, unter Entwicklung von Wärme in ein schwarzes Pulver über, ohne sich merkbar zu lösen: $2[2Ag^2O,J^2O^7] + (NH^4)^2O = 4Ag^2O,J^2O^7 + 2[(NH^4).O.JO^3]$. Man wäscht, bis salpeters. Quecksilberoxydul das Waschwasser nicht mehr trübt. Lautsch. — 2. Man neutralisirt die salpeters. Lösung des Salzes e, β mit Ammoniak und erwärmt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage oder läßt das Gemisch längere Zeit stehen, wobei der Niederschlag dunkler und krystallisch wird. Wenig Ammoniak fällt aus der salpeters. Lösung von überjods. Silberoxyd Salz e, β, mehr Ammoniak färbt den Niederschlag dunkler. Der durch Neutralisiren der Flüssigkeit dargestellte Niederschlag hielt 42,94 Proc. Ag und 43,96 AgJ, der durch schwach überschüssiges Ammoniak erzeugte 49,4 Ag und 37,24 AgJ. Beide geben aber an Wasser Ueberjodsäure ab und werden schließlich zu a. Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 19). — 3. Man versetzt die salpeters. Lösung des Natronsalzes $2Na^2O,J^2O^7,3H^2O$ mit salpeters. Silberoxyd, so lange überjods. Silberoxyd niederfällt, und fällt die klar abgegossene Flüssigkeit mit Ammoniak. — Entwickelt beim Glühen Sauerstoff und läßt ein grauweißes glänzendes Gemisch von Jodsilber und Silber. — Nicht in Ammoniak, schwer in Salpetersäure löslich. Lautsch (*J. pr. Chem.* 100, 75; *J. B.* 1867, 164).

			Lautsch (Mittel). (1)	(3)
8 Ag	864	66,77	66,29	66,16
2 J	254	19,63	19,93	19,00
18 O	176	13,60	13,63	13,56
$4Ag^2O,J^2O^7$	1294	100,00	99,85	98,72

c. $3Ag^2O,J^2O^7$? — 1. Man kocht Salz e, β längere Zeit mit Wasser. — 2. Man fällt die neutrale Lösung eines überjods. Salzes mit salpeters. Silberoxyd. Die überstehende Flüssigkeit reagirt in der Regel sauer, bisweilen aber auch neutral. — Schwarzbraun, krystallisch. Verliert bei 140° nicht an Gewicht, beim Glühen 15,38 Proc. Sauerstoff (Rechn. 15,07) und läßt Silber mit Jodsilber. Hält 60,93 Proc. Silber (Rechn. 61,03). Fernlundh (*Oefvers. af Sv. Akad. Förh.* 1866, N. 7 u. 8; *J. B.* 1867, 166). — Diese Angaben lassen sich nicht mit denen von Rammelsberg (unter a) in Einklang bringen, auch hält Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 18) Fernlundh's Salz c für ein Gemenge von a und e, α.

d. $5Ag^2O,2J^2O^7$. — Man übergießt das Salz $2Na^2O,J^2O^7,3H^2O$ auf ein Mal mit soviel wässrigem salpeters. Silberoxyd, daß auch nach dem Erwärmen, wobei das sogleich entstehende braune Salz fast schwarz wird, überschüssiges Silber in Lösung bleibt. Bei vollständiger Zersetzung ist die überstehende Flüssigkeit ganz klar und stark sauer: $2(2Na^2O,J^2O^7) + 10Ag.O.NO^2 + H^2O = 5Ag^2O,2J^2O^7 + 8Na.O.NO^2 + 2H.O.NO^2$. Lautsch. Die saure Reaction verliert sich erst nach mehrtägigem Auswaschen. Das so dargestellte Salz verliert nichts bei 150°. Rammelsberg (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 18). — Schmilzt noch vor dem Glühen zu einer braunen Masse. Der geglühte Rückstand besteht aus Silber und Jodsilber. — Nicht in Ammoniak löslich. Salpetersäure entzieht allmählich 1 At. Silberoxyd und bildet e, β. Lautsch.

			Lautsch (Mittel).
10 Ag	1080	57,08	56,98
4 J	508	26,85	26,58
19 O	304	16,07	16,04
$5Ag^2O,2J^2O^7$	1892	100,00	99,60

Nach Rammelsberg läßt das Salz beim Schmelzen 87,31 Proc. eines Gemisches von 55,9 Silber und 31,41 Jodsilber (Rechn. für $5Ag^2O,J^2O^7$ = 87,42; 56,61; 30,81 und ist folglich mit a identisch.

e. $2Ag^2O,J^2O^7$. — α. $2Ag^2O,J^2O^7,H^2O$. — Bleibt zurück, wenn β auf 100° erhitzt oder wiederholt mit warmem Wasser behandelt wird, welches nichts davon auflöst. Dunkelrothbraune Masse von schön rothem Pulver. Ammermüller u. Magnus (*Pogg.* 28, 516). Als deutlich krystallisches Pulver fast schwarz. Rammelsberg. — Verliert sein Wasser bei 125° Fernlundh, bei 150° Rammelsberg. Zerfällt beim Glühen in 17,25 Proc. Sauerstoff (1,95 Wasser) und 80,44 eines Gemenges von Silber und Jodsilber. Ammermüller u. Magnus. — Bei längerem Kochen mit Wasser verwandelt es sich in a, Rammelsberg, in c, Fernlundh. — β. $2Ag^2O,J^2O^7,3H^2O$. — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch die Lösung des Salzes $2Na^2O,J^2O^7$ in verdünnter Salpetersäure, wäscht den blaßgrüngelben Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser und löst ihn in warmer verdünnter Salpetersäure, aus welcher das Salz beim Erkalten in strohgelben, glänzenden, (rhomboedrischen, Fernlundh), Lautsch, am Licht grau werdenden, Rammelsberg, Krystallen anschießt. Ammermüller u. Magnus. Hexagonal und zwar rhomboedrisch-hemiedrisch. Combinationen von R mit — ½R, welches des-

sen Polkanten abstumpft, und dem basischen Pinakoide. — R = *74°0 (Polkanten); R : 0R = 112°45'; — ½R : 0R = 129°59'; R : — ½R = 127°0'. RAMMELSBERG (*Neueste Forschung*. 1857, 73; *Pogg*. 134, 384). Isomorph mit $Na^2O,J^2O^7,4H^2O$. NORDENSKJÖLD (*Isomorphie* 12). Verliert schon in heißem Wasser 2 At. Wasser. Siehe *α*. Das trockne Salz verliert bei 100° 4,22 Proc. Wasser ($2H^2O = 4,07$) und wird dabei rothbraun, dann bei 125° noch 2,36 Proc. ($H^2O = 2,04$). FERNLUNDH. Es verliert unter brauner Färbung bei 100° allmählich 5,54 Proc. = 3 At. Wasser (Rechn. 6,11), RAMMELSBERG, IHRE; bei vorsichtig nicht bis zum Schmelzen gesteigerter Temp. beträgt der Verlust im Ganzen 11,4, der aus Silber und jods. Silberoxyd bestehende Rückstand 88,6 Proc. (Rechn. 11,54 u. 88,46). RAMMELSBERG. Das nicht getrocknete Salz zerfällt beim Glühen in 16,75 Proc. Sauerstoff, 5,72 Wasser, und 77,8 eines Gemenges von Silber und Jodsilber (Rechn. 16,29; 6,11; 77,6). Sowohl *α* als *β* lösen sich in warmer Salpetersäure; aus dieser Lösung schießt beim Erkalten *β* an; beim Abdampfen entzieht die Salpetersäure die Hälfte des Silberoxyds, so daß f krystallisirt. AMMERMÜLLER u. MAGNUS. Ammoniak fällt aus der salpeters. Lösung das Salz b, LAUTSCH; längeres Kochen mit Wasser zersetzt das ursprüngliche Salz, nach RAMMELSBERG Salz a, nach FERNLUNDH Salz c bildend.

	e, *α*.		AMMERMÜLLER u. MAGNUS.		RAMMELSBERG.
4 Ag	432	50,94	80,44	50,04	82,4
2 J	254	29,96			
9 O	144	16,98	17,25		
H^2O	18	2,12	1,95		1,9
$2Ag^2O,J^2O^7,H^2O$	848	100,00	99,64		

	e, *β*.		AMMERMÜLLER u. MAGNUS.		RAMMELSBERG.	FERNLUNDH.
4 Ag	432	48,87	77,80	46,91		
2 J	254	28,73				
9 O	144	16,29	16,75			
3 H^2O	54	6,11	5,72		5,54	6,58
$2Ag^2O,J^2O^7,3H^2O$	884	100,00	99,47			

f. Ag^2O,J^2O^7. — Man dampft die Lösung des Salzes e, *β* in warmer Salpetersäure in der Wärme ab. Hierbei schießt das Salz schon in der Wärme in wasserfreien pomeranzengelben Krystallen an. Dieselben zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoff und Jodsilber. Unter kaltem Wasser, welches die Hälfte der Säure ohne alles Silberoxyd aufnimmt, zerfallen sie in ein strohgelbes Pulver des Salzes e, *β*, und unter warmem Wasser werden sie zu dem rothen Salze e, *α*. — Sowohl e als f liefern beim Kochen mit Wasser oder Salpetersäure Spuren von jods. Silberoxyd, durch seine weiße Farbe und schwierige Löslichkeit leicht erkennbar. AMMERMÜLLER u. MAGNUS.

			AMMERMÜLLER u. MAGNUS.
AgJ	235	78,59	78,58
4 O	64	21,41	21,25
$Ag.O.JO^3$	299	100,00	99,83

Nach FERNLUNDH ist das Salz wasserhaltig und verliert zwar nicht bei 100°, aber bei 125° 2,64 Proc., bei 140° weitere 3,44 Proc. Wasser (zusammen 6,08; Rechn. für H^2O = 5,68). Nach RAMMELSBERG (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 17) beruht der mit der Temperatur steigende Gewichtsverlust auf Sauerstoffabgabe, so daß bei 175° 94,9 (Rechn. 94,65) Proc. jods. Silberoxyd bleiben.

Silber und Brom.

A. *Bromsilber.* — Findet sich natürlich. — Wird als gelblichweißer käsiger Niederschlag durch lösliche Silbersalze aus Bromwasserstoffsäure oder wässrigen Brommetallen gefällt, BALARD, und zwar auch dann, wenn gleichzeitig Salzsäure oder Chlormetalle zugegen sind. Auch zersetzt warme Bromkaliumlösung das Chlorsilber (und andere unlösliche Silbersalze, mit Ausnahme das Jodsilbers) vollständig unter Bildung von Bromsilber (I, 2, 425). Bildung aus bromsaurem Silberoxyd s. bei diesem. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung in Bromwasserstoffsäure, LÖWIG, oder in salpeters. Quecksilberoxyd wird das Bromsilber krystallisch erhalten. DEBRAY (*Compt. rend.* 70, 995; *J. B.* 1870, 374). Das gefällte Bromsilber erfordert viel größere Mengen Wasser zum Waschen als Jodsilber. STAS. — Das durch nicht überschüssige Bromwasserstoffsäure im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur gefällte und ausgewaschene Bromsilber ist weiß; bei 60 bis 70°, oder in Berührung mit wässrigem Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur wird es dunkel citrongelb. Das weiße Bromsilber wird am Licht in wenigen Secunden violett, unter Wasser, welches eine Spur freies Brom hält, verändert es seine Farbe am Lichte nicht. Das gelbe färbt sich am Licht erst in einigen Minuten, geschmolzen ist es selbst im directen Sonnenlichte lichtbeständig. STAS (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 157). Sowohl das aus überschüssiger Silberlösung, wie das durch überschüssiges Bromkalium gefällte Bromsilber färbt sich am Lichte unter Bromentwicklung blaß grauviolett, schwächer als Chlorsilber. Aus dem Rückstande (Ag^2Br?) zieht Ammoniak das Bromsilber unter Hinterlassung von Silber. Salpetersäure verlangsamt die Lichteinwirkung auf Bromsilber mehr als die auf Chlorsilber, salpeters. Silberoxyd beschleunigt umgekehrt dieselbe im höheren Grade. Das mit überschüssiger Silberlösung gefällte Chlorsilber färbt sich schneller als das so dargestellte Bromsilber, das mit überschüssigem Bromkalium gebildete Bromsilber schneller als das mit nicht hinreichender Silberlösung gefällte Chlorsilber. Bei Einwirkung von wässrigem Bromwasserstoff auf Eisenoxyduloxyd-Silberoxydul (s. unten) oder auf im Licht geschwärztes Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd (III, 916) bilden sich mit dem belichteten Bromsilber identische Substanzen. H. VOGEL (*Pogg.* 119, 497; *J. B.* 1863, 285). Bromsilbercollodion ist lichtempfindlich nahe bis zur Fraunhofer'schen Linie F, gemischte Jod- und Bromsilbercollodien sind bis zur Linie E empfindlich. SCHULTZ-SELLACK (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 211). S. auch H. VOGEL (*das.* 6, 1302), SCHULTZ-SELLACK (*das.* 7, 386). Vergl. über die Einwirkung von Licht und Ozon die bei Jodsilber (III, 929) angeführten Abhandl. Das künstliche krystallisirt aus der Lösung in Bromwasserstoffsäure in Oktaedern, LÖWIG, das natürliche Bromsilber in ziegelgelben bis olivengrünen, schneidbaren regulären Combinationen ($\infty O \infty$, O, $\infty O \infty$. O) vom spec. Gew. 5,8 bis 6. — Spec. Gew. des gefällten 6,3534 KARSTEN, 6,39 bis 6,52 SCHRÖDER, des geschmolzenen 6,32 bis 6,49 SCHRÖDER. Schmilzt beim Erhitzen zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelb, durchscheinend und hornartig erstarrt, BALARD; sie erstarrt glasklar und wird in diesem Zustande

sehr langsam durch Licht verändert. SCHULTZ-SELLACK. Das bei 100° getrocknete Bromsilber verliert beim Schmelzen kaum an Gewicht. STAS. — Das Bromsilber läßt bei starkem Glühen mit kohlens. Natron Silber und Bromnatrium; aber bei schwächerem schmilzt es damit zu einer trüben Masse zusammen, aus welcher sich das unveränderte kohlens. Natron durch Wasser ausziehen läßt. BERZELIUS (*Lehrbuch*). — Es giebt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Silber, BALARD, und zwar liefert das weiße (vergl. oben) bei gewöhnlicher Temperatur schwärzlichgraues, bisweilen purpurfarbenes Silber, das dunkelgelbe völlig weißes. STAS. — Wird durch Chlor in der Wärme viel langsamer in Chlorsilber verwandelt, als Jodsilber. BERZELIUS (*Pogg.* 14, 565). Ist es in Wasser vertheilt, so wird es durch Chlor sogleich zersetzt. BERTHIER. — Wässrige unterchlorige Säure bildet Chlorsilber und broms. Silberoxyd unter Entwicklung von Brom und Chlor. BALARD. — In trocknem Chlorwasserstoff entwickelt es bei 700° reinen Bromwasserstoff. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 203; *J. B.* 1867, 174). — Schwefelzink, -Kadmium, -Wismuth, -Blei, Zinnsulfür und -Sulfid, Kupfersulfür, Arsenkobalt und Arsenantimon $SbAs^3$ (?) zersetzen das Bromsilber unter Wasser langsam und in geringem Grade. MALAGUTI u. DUROCHER (*Compt. rend.* 25, 160; *J. B.* 1847 u. 1848, 450). — Kochendes Vitriolöl entwickelt Bromdämpfe; kochende Salpetersäure ist ohne Wirkung. BALARD. Salpeters. Quecksilberoxydlösung nimmt Bromsilber auf. WACKENRODER. Das Bromsilber löst sich in conc. Bromwasserstoffsäure und in conc. Salzsäure. LÖWIG. — Es löst sich kaum in verdünntem, leicht in conc. Ammoniak, und zwar lösen nach POHL (*Wien. Akad. Ber.* 41, 627; *J. B.* 1860, 202) 100 Th. Ammoniak von 0,986 spec. Gew. bei 80° 0,051 bei 100° getrocknetes Bromsilber, aber sicher doppelt so viel frisch gefälltes. — Es löst sich etwas in der conc. Lösung des Bromkaliums oder Bromnatriums, LÖWIG, weniger als Jodsilber in Jodkalium, FIELD. — Es löst sich in heißer Salmiaklösung, sehr wenig in wässrigem kohlens., schwefels. oder bernsteins. Ammoniak, am wenigsten in salpetersaurem. WITTSTEIN. — In viel Wasser suspendirtes Bromsilber löst sich nicht sehr leicht in unterschwefligs. Natron und wird durch Bromkalium wieder abgeschieden. FIELD (*Chem. News* 3, 17; *J. B.* 1861, 315).

		STAS. Gefunden u. berechnet.	MARIGNAC.	BALARD.	LÖWIG.	BERTHIER. Mexico.
Ag	107,93	57,445	57,45	58,9	58,95	57,56
Br	79,95	42,555	42,55	41,1	41,05	42,44
AgBr	187,88	100,000	100,00	100,0	100,00	100,00

BERTHIER (*Ann. min.* [4] 2, 526). Andere Analyse des natürlichen von FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 241); auch in DANA's *Syst.* 5. Ed. 116.

B. *Unterbromigsaures Silberoxyd.* — Silberoxyd liefert mit wässrigem Brom Bromsilber und wässriges unterbromigs. Silberoxyd, welches leicht in Bromsilber und broms. Silberoxyd zerfällt. BALARD.

C. *Bromsaures Silberoxyd.* — Freie Bromsäure und broms. Kali fällen aus salpeters. Silberlösung ein weißes, sich am Licht sehr wenig schwärzendes Pulver. BALARD. Aus salpeters. Silberoxyd und broms. Kali dargestellt, hält es merkliche Mengen salpeters. Silberoxyd. STAS. — Aus völlig neutralem 1-proc. kochenden schwefels. Silberoxyd und aus einer 3-proc. Lösung von broms. Kali,

oder (bei 0°) aus 5-proc. Lösungen von unterschwefels. Silberoxyd und broms. Kali erhält man nach dem Auswaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser das reine Salz. Um völlig neutrales schwefels. Salz zu erhalten, gießt man allmählich die Lösung des geschmolzenen salpeters. Silberoxyds in die siedende Lösung des neutralen schwefels. Kalis. Ist das schwefels. Salz nicht vollständig neutral, so hält das broms. Silberoxyd Bromsilber, seine Lösung ist nicht klar und wird am Licht violett bis purpurn. — Das reine Salz ist lichtbeständig in von organischen Substanzen absolut freier Luft, seine Lösung läßt sich unverändert im directen Sonnenlicht kochen. STAS (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 82, 118). Tetragonal, von prismatischem Habitus durch das Auftreten der beiden Prismen ∞P und ∞P∞. Oben treten neben der Protopyramide P untergeordnet auf das basische Pinakoid 0P, die Deuteropyramide P∞ als Abstumpfung der Polkanten von P und die ditetragonale Pyramide 2P2 als Abstumpfung der Combinationskante zwischen P und ∞P∞. — 0P : P = 136°41'; P : ∞P = *133°19'; P∞ : P∞ = 139°43'; 2P2 : 2P2 (ausgebildete Polkante) = 132°20'; ∞P∞ : P∞ = 123°41'; ∞P∞ : 2P2 = 149°0'; ∞P : 2P2 = 143°55'. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 66). Das bei 150° im Vacuum getrocknete Salz hält noch Spuren Wasser, die erst beim Schmelzen weggehen. STAS. Es zerfällt bei weiterem Erhitzen unter Aufbrausen in Sauerstoff und Bromsilber, LÖWIG; bei raschem Erhitzen unter feuriger Verpuffung, Verflüchtigung eines Theils des Bromsilbers in Gestalt eines gelben Dampfes und Entwicklung eines schwachen Bromgeruchs. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 94). Die Zersetzung erfolgt bei einigen Graden über dem Schmelzpunct, bisweilen langsam unter sehr regelmäßiger Entwicklung von Sauerstoff, der Spuren von broms. Salz, Bromsilber und Brom mitreißt, bisweilen entsteht nach längerer regelmäßiger Zersetzung plötzlich ohne scheinbare Ursache eine entsetzliche Explosion. STAS. Verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter. LÖWIG. Wird durch Digestion mit Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. RAMMELSBERG. — Das broms. Silberoxyd wird durch wässrige schweflige Säure zu anfangs blaßgelbem, später dunkelgrünlichgelbem Bromsilber reducirt, welches bei Abschluß des Sonnen- oder Tageslichtes bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° unverändert bleibt und keine Spur Bromwasserstoffsäure an die überstehende Flüssigkeit abgiebt. Wirkt das Licht auf das durch schweflige Säure bereits erzeugte Bromsilber, so wird es rasch schwarz und bildet sich auflösende Bromwasserstoffsäure; bringt man durch Licht veränderte schweflige Säure (I, 2, 186) mit broms. Silberoxyd zusammen, so wird, auch bei vollständiger Dunkelheit während des Zusammenbringens, gelbes Bromsilber gebildet, worauf sich die überstehende Flüssigkeit dunkelgelb, braun und schwarz färbt, viel Bromwasserstoffsäure aufnimmt und dem Niederschlage einen Gehalt an Schwefelsilber ertheilt. STAS (*Proport. u. Atomg.*, Leipzig, 1867, 66). — Löst sich nicht in Wasser und Salpetersäure, dagegen in Ammoniak. LÖWIG. Löst sich wenig in Wasser. RAMMELSBERG.

		STAS. Gefunden u. berechnet.	Oder:			RAMMELSBERG.
AgBr	187,88	79,651	Ag^2O	232	49,15	49,43
3 O	48	20,349	Br^2O^5	240	50,85	50,27
$Ag.O.BrO^2$	235,88	100,000	$Ag.O.BrO^2$	472	100,00	100,00

D. *Ueberbromsaures Silberoxyd.* — Aus überbroms. Kali und salpeters. Silberoxyd. — In kaltem Wasser schwer, in heißem reichlicher löslich, daraus sich beim Erkalten in stark lichtbrechenden Nadeln absetzend. Kämmerer (*J. pr. Chem.* 90, 190; *J. B.* 1863, 155).

E. *Bromsilberwasserstoff.* — 1 At. conc. Bromwasserstoffsäure löst beinahe 1 At. Bromsilber, welches beim Verdunsten herauskrystallisirt und durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird. Löwig.

Silber und Chlor.

A. *Silbersubchlorür? — Schwarzes Chlorsilber.* — 1. Durch Fällung erhaltenes weißes Chlorsilber färbt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit, nach H. Vogel auch ohne diese, im Lichte unter Chlorentwicklung violett, dann braungrau, zuletzt schwarz. Es wird braunviolett, jedoch niemals schwarz. H. Vogel. — Setzt man das weiße Chlorsilber unter Wasser in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man nach 24 Stunden starken Chlorgeruch; läßt man das Chlor aus dem Wasser verdunsten, so theilt sich ihm bei weiterem Einwirken des Lichts wieder frisches mit. So dauert dieses Freiwerden von Chlor mehrere Monate fort, immer schwächer, zuletzt bemerkt man statt des Chlors nur noch Salzsäure im Wasser, welche sich unter Sauerstoffentwicklung aus dem Chlor gebildet hat. Doch bleiben die innersten Theile des weißen Chlorsilbers unverändert. Wetzlar (*Schw.* 52, 466). Auch Thenard u. Fischer bemerkten diese Chlorentwicklung. Das bei der Bildung des Subchlorürs frei gewordene Chlor betrug bei einem Versuch auf 1,33 g Chlorsilber 2,06 mg. Da das violette Chlorsilber durch Chlorwasser sogleich weiß wird, ist das freiwerdende Chlor ein Hinderniß für eine völlige Reduction. Ausgewaschenes weißes Chlorsilber wird bei 24-stündiger Berührung mit reinem Wasser im Dunkeln bei 20 bis 22° und noch mehr bei 75° grau; in der Flüssigkeit findet sich Chlor, wahrscheinlich als Salzsäure. Mulder (*Die Silber-Probirmethode*, Leipzig, 1859, 62; *J. B.* 1858, 627). — Chlorsilber mit Chlorwasser in eine Glasröhre eingeschmolzen bleibt im Sonnenlichte weiß, solange noch freies Chlor vorhanden, wird aber durch die ganze Masse rothbraun, wenn alles Chlor in Salzsäure übergegangen. Die braune Färbung verschwindet im Dunkeln und selbst im diffusen Tageslicht, erscheint aber im Sonnenlicht wieder. Morren (*J. Pharm.* [4] 6, 324; *J. B.* 1867, 110). — Nach Scheele u. Bucholz wird bei dieser Schwärzung Salzsäure frei; eben so nach Berthollet (*Stat. chim.* 1, 195) und zwar ohne alles Sauerstoffgas. Auch Guthrie u. H. Vogel bestätigen diese Angaben. — Die Schwärzung im Lichte erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, und daher nicht im Vacuum über Vitriolöl; auch Bedeckung mit Weingeist schützt das weiße Chlorsilber wenigstens auf längere Zeit vor Schwärzung. Seebeck (*Pogg.* 9, 172). — Die Schwärzung erfolgt langsamer unter Wasser, welches Chlorkalium oder Chlornatrium gelöst enthält, als unter reinem. Wetzlar. — Das weiße Chlorsilber schwärzt sich im Lichte nicht unter Salpetersäure, Scheele; es schwärzt sich auch unter (verdünnter oder rauchender, Guthrie) Salpetersäure (wobei das reducirte Silber passiv wird, Guthrie) oder unter Salzsäure, aber nicht unter wässrigem Chlor und unter schwefels. Eisenoxyd. Wetzlar. Unter Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. wird es erst in 2 Tagen blaßviolett, im Sonnenlicht in 1 Stunde dunkelviolett; unter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bleibt es im Tageslicht weiß und färbt sich im Sonnenlicht in 1 Stunde sehr blaß-violett, was in 4 Stunden nicht zunimmt. Wittstein (*Repert.* 63, 220). — Fällt man eine mit schwefels. oder essigsaurem Eisenoxyd gemischte Silberlösung durch Kochsalz, so schwärzt sich der Niederschlag im Lichte in 2 Stunden nicht, erhält aber in einigen Tagen eine graue Färbung. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 20, 365). — Wenn dem gefällten Chlorsilber eine Spur Kalomel beigemengt ist, so schwärzt es sich nicht im Lichte. H. Rose. — Bei 60 bis 80° gefällt und bei dieser Temp. in der Flüssigkeit gelassen, schwärzt sich das Chlorsilber selbst in mehreren Tagen

nicht. Bereits dunkel gewordenes Chlorsilber wird beim Erwärmen heller, doch nie ganz weiß. In Berührung mit organischen Substanzen geschwärztes wird beim Erwärmen nicht heller. POHL (*Wien. Akad. Ber.* 6, 574; *J. B.* 1851, 349). — Das aus salpeters. Quecksilberoxyd krystallisirte Chlorsilber schwärzt sich nicht, auch wenn es feucht lange Zeit der Sonne ausgesetzt wird. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 242; *J. B.* 1857, 256). — Die Schwärzung tritt ein, gleichgültig ob das Chlorsilber mit überschüssiger Silberlösung oder mit überschüssigem Chlormetall bereitet war; sie wird verlangsamt durch conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und durch Eisenoxydulsalze, gänzlich aufgehoben durch rauchende Schwefelsäure u. durch Quecksilberchlorid, in geringem Grade beschleunigt durch salpeters. Silberoxyd. H. VOGEL (*Pogg.* 119, 497; *J. B.* 1863, 285). — Das violette Chlorsilber nimmt im Sonnenspectrum die verschiedenen Farben des letzteren an, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 451; 25, 447; *J. B.* 1847 u. 1848, 225; 1849, 164), besonders bei Gegenwart von dichroms. Alkalien, Chromsäure, salpeters. Uranoxyd und selbst salpeters. Silberoxyd. POITEVIN (*Compt. rend.* 61, 1111; *J. B.* 1865, 278; *Dingl.* 184, 501; *J. B.* 1867, 966). — Nach GUTHRIE (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 74; *J. B.* 1857, 254) und DRAPER (*Phil. Mag.* [4] 14, 322; *J. B.* a. a. O.) beruht die Schwärzung des Chlorsilbers am Licht auf Reduction zu passivem, in Salpetersäure nicht löslichem Silber. — 2. Das Silber entzieht den wässrigen Lösungen von Eisenchlorid, Kupfer- oder Quecksilberchlorid bei nicht zu langer Berührung nur so viel Chlor, daß gefärbtes Chlorsilber entsteht, wobei Eisen-, Kupfer- oder Quecksilberchlorür gebildet werden. WETZLAR. Die Lösung eines dieser 3 Chlormetalle giebt auf Silber sogleich einen schwarzen Fleck. Daher schwärzt ein wässriges Chlormetall bei Zusatz von schwefels. Eisenoxyd oder Kupferoxyd blankes Silber. SMITHSON. Ein Silberlöffel läuft nur dann beim Befeuchten mit Salmiaklösung schwarz an, wenn er Kupfer hält, oder wenn sich ein Kupferstück in der Flüssigkeit befindet, da zuerst Kupferchlorid erzeugt werden muß. WETZLAR. Läßt man eine conc. Salmiaklösung auf metallischem Silber eintrocknen, so bildet sich unter Verflüchtigung von Ammoniak Chlorsilberammonium, wobei das Chlorsilber durch das Metall zu Subchlorür wird. Spült man das Salz mit Wasser ab, so bleibt ein tief schwarzer Fleck. H. ROSE (*Handb. d. anal. Chem.*, 6. Aufl., Leipzig 1867, 1, 339). Diesen Erfahrungen entgegen giebt SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 44, 27) an, daß feinvertheiltes Silber auf wässriges Eisenchlorid keine Wirkung äußere. — Um hiernach das schwarze Chlorsilber möglichst rein zu erhalten, übergießt man Blattsilber mit wässrigem Eisen- oder Kupferchlorid. Das Blattsilber zerfällt sogleich in Flitter, hierauf in ein braunschwarzes Pulver, welches gewaschen wird. Durch Eisenvitriol gefälltes Silberpulver eignet sich minder gut, weil es zusammenbackt und zum Theil in weißes Chlorsilber übergeht, welches mit dem schwarzen ein braunes Gemenge liefert. WETZLAR. A. VOGEL erhielt mit Blattsilber und Aetzsublimatlösung ein *weißes* pulvriges Gemenge von Chlorsilber und Kalomel. — 3. Aus Silberoxydul und seinen Salzen, namentlich aus citrons. Silberoxydul, läßt sich durch Salzsäure schwarzes Chlorsilber darstellen. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 3). H. VOGEL. — Nach (1 u. 2) schwarz; nach (3) braun, und unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. WÖHLER. Wird letzteres bis zum Schmelzpuncte des Chlorsilbers erhitzt, so backt es zusammen und wird zu einem gelben Gemenge von Silber und Chlorsilber. WÖHLER. — Wässriges Ammoniak zieht Chlorsilber aus und läßt schwarzes metallisches Silber. SCHEELE, WETZLAR, DULK, WÖHLER. Wie Ammoniak wirkt kochende conc. Salzsäure oder kochende Kochsalzlösung. WETZLAR. Nach BERTHOLLET löst sich das schwarze Chlorsilber völlig in Ammoniak. — Unter Salpetersäure behält das Silbersubchlorür seine schwarze Farbe, A. VOGEL (*Gilb.* 72, 286), selbst an warme conc. Säure tritt es kein Silber ab, ein Beweis, daß kein freies Silber vorhanden ist. WETZLAR. Erwärmte Salpetersäure nimmt von (2) etwas Silber auf und läßt einen braunrothen,

fast gänzlich in Ammoniak löslichen Rückstand. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 232). — Unter wässrigem Chlor, Eisen- oder Kupferchlorid (nicht unter schwefels. Eisenoxyd) verwandelt sich (1 u. 2) in weißes Chlorsilber, wobei Eisen- oder Kupferchlorür entstehen. WETZLAR.

B. *Chlorsilber.* — *Hornsilber, Luna cornea.* — Findet sich in der Natur. — 1. Silber verwandelt sich im Chlorgase und im wässrigen Chlor langsam in Chlorsilber, ohne Feuerentwicklung zu zeigen. Läßt man mit STAS das Chlor zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann, wenn aller Sauerstoff verdrängt ist, bei dunkler Rothgluth über das in einer böhmischen Glasröhre befindliche Silber streichen, so erfordern 100 g Silber einen langsamen, 15-stündigen Chlorstrom. Bei überschüssigem Chlor werden Spuren von Chlorsilber mitgerissen, auch absorbirt das Chlorsilber Chlor, welches durch Erwärmen im Luft- oder Kohlensäurestrom beseitigt wird. Zuweilen entgehen Spuren Silber der Einwirkung des Chlors, auch wird das Glas etwas angegriffen. STAS (*Bull. de l'Acad. r. de Belgique* [2] 10, 239). — 2. Salzsäuregas (auch völlig trocknes), über glühendes Silber geleitet, liefert Wasserstoff und Chlorsilber; umgekehrt zersetzt sich glühendes Chlorsilber in einem Strom von Wasserstoff in Chlorwasserstoff und Silber. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 260; *J. pr. Chem.* 2, 155). Die Umwandlung des Silbers in Chlorsilber bleibt, weil das Chlorsilber einhüllend wirkt, eine unvollständige; sie erfolgt reichlicher, wenn das Silber von Thonerde umgeben ist, weil diese das geschmolzene Chlorsilber aufnimmt; und vollständig, falls man der Thonerde Kochsalz zusetzt. Hierbei bildet sich leichtflüssiges Chlorsilbernatrium. Leitet man Salzsäuregas in die Muffel, in welcher Silber schmilzt, so verdampft das Chlorsilber. — 3. Silber zerlegt bei lichter Rothgluth das Chlornatrium durch Bildung von Chlorsilber um so reichlicher, je feiner das Silber vertheilt ist; feines Blattsilber läßt sich fast ganz, Silberfeile zum Theil in Chlorsilber verwandeln. K. A. WINKLER (*Europäische Amalgamation der Silbererze*, 2. Aufl., Freiberg 1848, 166). H. ROSE (*Pogg.* 68, 283). Zusatz von Eisenoxyd oder Kupferoxyd zum Gemenge von Silber und Kochsalz vermehrt die Chlorsilberbildung nicht. PLATTNER. Zusatz von Braunstein vermehrt die Menge des Chlorsilbers; setzt man salpeters. oder kohlens. Natron zu, so entsteht kein Chlorsilber. ROSE. Glüht man Silber mit Ziegelmehl und Chlornatrium in porösen Tiegeln, so wird (wie bei der amerikan. Scheidung des Silbers vom Golde durch Cämentation) Chlorsilbernatrium gebildet, aber dreistündiges Rothglühen von Silber mit Kochsalz unter der Muffel oder Glühen von Silber mit Ziegelmehl und Kochsalz in einem Porzellanrohr, durch welches trockne Luft streicht, bewirkt keine Bildung von Chlorsilber. BOUSSINGAULT. — 4. Unter wässriger Salzsäure verwandelt sich das Silber unter Wasserstoffentwicklung oberflächlich in Chlorsilber, von welchem sich ein kleiner Theil löst. PROUST. Bei Luftzutritt löst sich das Silber in Salzsäure von 1,2 spec. Gew. in 8 Tagen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt. FISCHER (*Schw.* 51, 193). Auch wenn die Salzsäure Arsensäure, Braunstein, oder andere Stoffe enthält, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, verwandelt sich das Silber leicht in Chlorsilber. SCHEELE (*Opusc.* 1, 169). Eben so wirkt Zusatz von Kupfervitriol oder Kupferchlorid zur Salzsäure. SONNESCHMIDT, KARSTEN. Unter Kochsalzlösung verwandeln sich bei Luftzutritt Blattsilber oder Silberpulver unter gleichzeitiger Bildung von Natron in Chlorsilber, welches sich im Kochsalz auflöst. WETZLAR (*Schw.* 52, 473). Piaster eines untergegangenen spanischen Schiffes, nach Jahren aus dem Seewasser heraufgebracht, zeigten sich in Chlorsilber verwandelt. PROUST. — 5. In gasförmiger oder wässriger unterchloriger Säure und in ihren Salzen verwandelt sich feinvertheiltes Silber unter Sauerstoffentwicklung in Chlorsil-

ber. Balard. — 6. Silberoxyd zersetzt sich mit Salzsäure in Chlorsilber und Wasser. Mit kochendem wässrigem Chlorkalium oder Chlornatrium bildet es Chlorsilber und wässriges Alkali, welches nur eine Spur Chlorsilber und Silberoxyd hält. Wetzlar (*Schw.* 53, 100). — 7. Die löslichen Silberoxydsalze, auch viele unlösliche, wie kohlens., phosphors., chroms. und oxals. Silberoxyd, nicht aber Jod- und Bromsilber werden durch wässrige Salzsäure und wässrige Chlormetalle in Chlorsilber verwandelt. — 8. Auch Chlor fällt aus den Silberlösungen Chlorsilber, doch meistens unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigs. Silberoxyd, welches bald in Chlorsilber und chlors. Silberoxyd zerfällt. Nach Weltzien (*Ann. Pharm.* 91, 43; *J. B.* 1854, 724) erhält man beim Fällen von Chlorwasser mit salpeters. Silberoxyd 5/6 des Chlors als Chlorsilber, während 1/6 als chlors. Silberoxyd in Lösung bleibt. — 9. Schwefelsilber verwandelt sich, im Chlorgase erhitzt, langsam in Chlorsilber. Hierbei liefern 124 Th. Schwefelsilber 143,3 bis 144,2 Chlorsilber. Berzelius. Beim Rösten mit Kochsalz liefert es Chlorsilber und schwefels. Natron. Mit wässrigem Kupferchlorid bildet es nur wenn Kochsalz beigemischt ist Chlorsilber und Kupferchlorür, welches im Kochsalz gelöst bleibt (III, 899). — 10. Erwärmtes Jod- und Bromsilber (dieses sehr langsam) werden im Chlorgase zu Chlorsilber. 234 Th. Jodsilber geben 142,5 bis 143,3 bis 145,5 Chlorsilber. Berzelius (*Pogg.* 14, 558). Bildung durch Reduction von chlors. Silberoxyd s. bei diesem.

Darstellung. Man schlägt salpeters. Silberoxyd durch Salzsäure oder Kochsalz nieder, wäscht und trocknet bei abgehaltenem Lichte. S. Reinigung des Silbers (III, 900).

Eigenschaften. Das natürliche Chlorsilber krystallisirt tesseral. Beobachtet sind ∞O∞, ∞O, O, 2O, 2O2. Zwillinge nach der Oktaederfläche. Ohne Spaltbarkeit. Bisweilen säulenförmig abgesondert; derb oder in Krusten. Es ist geschmeidig, biegsam, von 5,31 bis 5,55 spec. Gew., perlgrau, selten farblos oder violettblau, fettig-diamantglänzend und durchscheinend. Aus der Lösung in wässrigem Ammoniak, aus Salzsäure oder salpeters. Quecksilberoxyd krystallisirt das Chlorsilber ebenfalls in Oktaedern. Stülpt man einen mit wässrigem salpeters. Silberoxyd ganz gefüllten, mit einem porösen Stopfen (Asbest, Wolle, Bimsstein) verschlossenen Kolben in Salzsäure um, so bildet sich über dem Stopfen langsam eine baumartige, warzige Masse von Hornsilber, dem natürlichen sehr ähnlich. Kuhlmann (*Compt. rend.* 42, 374; *J. B.* 1856, 411). Auch durch wiederholtes Erhitzen von gefälltem Chlorsilber mit conc. salpeters. Silberoxyd und Erkälten wird dasselbe krystallisch. Debray (*Compt. rend.* 70, 995; *J. B.* 1870, 375). Das gefällte erscheint als weißer käsiger Niederschlag, frisch gefällt von 5,7 spec. Gew., Mohr, und zwar ist nach Mohr (*Pogg.* 113, 655; *J. B.* 1861, 14) das spec. Gew. dasselbe nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit oder nach dem Erwärmen auf 100°, während nach Fleck (*Pogg.* 113, 160; *J. B.* 1861, 13) das frisch gefällte nur das spec. Gew. 1,08 bis 1,10 haben sollte. Spec. Gew. vor dem Schmelzen 5,501, nach der Schwärzung an der Sonne 5,5671. Karsten. — Schmilzt bei 260°, sich zuvor gelb färbend, zu einer durchsichtigen, pomeranzengelben, in die Poren irdener Schmelztiegel dringenden Flüssigkeit, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Nach dem Schmelzen erkältet, gesteht das Hornsilber unter beträchtlicher Ausdehnung, Persoz (*Chim. molecul.* 242) [vergl. Fizeau (*Compt. rend.* 64, 314, 771; *J. B.* 1867, 43)], zu einer farblosen durchsichtigen, das Licht stark brechenden, hornähnlichen Masse, die vom Nagel Eindrücke annimmt. Spec. Gew. des geschmolzenen und erstarrten

5,4548 PROUST, 5,4582 KARSTEN, 5,548 P. BOULLAY, 5,517 SCHIFF, 5,594 SCHRÖDER.

Zersetzungen. 1. Am Lichte (III, 939). — 2. Auf der Kohle vor dem Löthrohr liefert es Metall unter Entwicklung von Salzsäure. — 3. Beim Glühen im Kohlenoxydgase wird es nicht verändert. STAMMER (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 308). Gegen GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 388), welcher Reduction und Bildung von Phosgen beobachtete. — Beim Glühen mit reiner Kohle wird es nicht zersetzt. — Ueber die Reduction durch Wasserstoff s. Bildung (2), (III, 940). — 4. Mit Phosphor liefert es beim Erhitzen Chlorphosphor und Silber, dem noch viel Chlorsilber beigemengt bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). Durch Phosphorwasserstoffgas wird es bei mäßiger Wärme sehr leicht in Salzsäure, Phosphor und Silber zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 334). — 5. Im frischgefällten Zustande mit wässrigen schwefligs. Alkalien gekocht, wird es ziemlich rasch zu Metall reducirt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82). Kalte wässrige schweflige Säure wirkt nicht ein; warme färbt das Chlorsilber hellgrau. A. VOGEL. Auch hydroschwefligsaures Natron reducirt zu Metall unter Bildung von Chlornatrium und schwefliger Säure. SCUTARI-MANZONI (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 361). — 6. Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber scheiden, mit Chlorsilber und Wasser bewegt, unter Wärmeentwicklung das Silber ab, besonders leicht bei überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure und in der Wärme. Zink und Eisen wirken an der Luft schon trocken ein, sofern die Luft Feuchtigkeit abgiebt, daher die Zersetzung im luftleeren Raume oder unter Weingeist oder Aether nicht stattfindet. Bei den übrigen Metallen ist Wasser nöthig; von diesen wirken Kadmium, Blei und Arsen am schnellsten, Antimon, Kupfer und Quecksilber wirken langsam, Zinn und Wismuth am langsamsten. FISCHER (*Gilb.* 42, 230; 72, 300; *Pogg.* 6, 43). — Nur Zink und Eisen zersetzen das unter Wasser befindliche Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur. Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth und Antimon thun es nur bei Gegenwart von Quecksilber, welches das Silber aufnimmt, oder bei Gegenwart freier Säure. KARSTEN. — Zur Zersetzung durch Quecksilber ist Gegenwart von Kochsalz nöthig. SONNESCHMIDT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 349). Vergl. III, 899. — 7. Beim Erhitzen mit Zinnober erhält man Schwefelsilber und Quecksilberchlorid. WENZEL (*Verwandtsch.* 452). Verschiedene Schwefel- und Arsenmetalle zersetzen das Chlorsilber, gelöstes schneller, ungelöstes langsam bei der Berührung unter Wasser. So zersetzen 100 Th. der folgenden Substanzen nachstehende Mengen Chlorsilber: 100 Th. Schwefelzink 3, Schwefelkadmium 14, Schwefelwismuth 2, Schwefelblei 5, Zinnsulfür 0,5, Zinnsulfid 30, Kupfersulfür 360, Arsenantimon $SbAs^3$ [?] 120, Arsenkobalt 166. Dieselben Verbindungen als Mineralien von verschiedenen Fundorten zeigen ungleiche zersetzende Kraft. MALAGUTI u. DUROCHER (*Compt. rend.* 25, 160; *J. B.* 1847 u. 1848, 450). — Wässriger Eisenvitriol zersetzt nicht. KEIR (*Schw.* 53, 166), WETZLAR (*Schw.* 51, 373). Ueber das Verhalten des Chlorsilbers gegen Alkalien, kohlens. Alkalien, reducirende organische Substanzen in alkalischen Flüssigkeiten, den galvanischen Strom u. s. w. s. Silber, Reinigung (1) (III, 900). — 8. Kaltes Vitriolöl zersetzt Chlorsilber nicht; siedendes langsam unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von schwefels. Silberoxyd; auch löst sich ein Theil in heißem Vitriolöl und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab. A. VOGEL. Sowohl geschmolzenes, wie auch krystallisirtes und am leichtesten gefälltes Chlorsilber wird durch anhaltendes Erhitzen mit Vitriolöl vollständig zersetzt. A. SAUER (*Analyt. Zeitschr.* 12, 176). — Chlorsilber, mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Dunkeln destillirt, liefert ein salzsäurehaltiges Destillat. MULDER (*Die Silberprobir-Methode*, Leipzig 1859, 62; *J. B.* 1858, 628). — 9. Conc. Jodwasserstoffsäure zersetzt das Chlorsilber unter Entwick-

lung von Wärme und Chlorwasserstoff in Jodsilber, H. DEVILLE (*Compt. rend.* 43, 970; *J. B.* 1856, 412); feuchtes Chlorsilber wird durch Digeriren mit Jodkalium oder Bromkalium völlig in Jodsilber oder Bromsilber verwandelt. FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 234; *J. B.* 1857, 580. — *Chem. News* 2, 325; *J. B.* 1860, 628). Jodphosphor wirkt auf Chlorsilber bei gewöhnlicher Temp. und läßt beim Erwärmen Phosphor und Phosphorchlorür übergehen. $3PJ^2 + 6AgCl = 2PCl^3 + P + 6AgJ$. GAUTIER (*Compt. rend.* 78, 286). — In conc. Bromwasserstoffsäure löst sich etwas Chlorsilber, LÖWIG, ohne Zweifel nach Umwandlung in Bromsilber. — 10. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Chlorsilber in conc. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. nicht löslicher als in verdünnter, beim Kochen wird es unter Chlorentwicklung zersetzt. MULDER. Destillirt man Salpetersäure über pulvriges Chlorsilber, so verschwindet letzteres allmählich und läßt nach der Destillation krystallisches salpeters. Silberoxyd. PIERRE. 100000 Th. conc., von Untersalpetersäure freie, oder auch Untersalpetersäure haltende Salpetersäure lösen 1,85 bis 2,01 Th. frisch gefälltes Chlorsilber, aber nur 0,84 Th. geschwärztes. THORPE (*Chem. Soc. J.* [2] 10, 453; *Chem. Centr.* 1872, 547). S. auch I, 2, 474.

Das Chlorsilber ist nicht völlig unlöslich in Wasser. Es existirt in 4 verschiedenen Zuständen: 1. im gelatinösen, 2. im käsig-flockigen, 3. im pulvrigen, und 4. im körnigen, schuppigen, krystallischen, geschmolzenen. Das körnige, schuppige u. s. w. ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz unlöslich in Wasser; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu und wird beim Sieden verhältnißmäßig beträchtlich. Das käsig-flockige, welches beim Fällen einer kalten, verdünnten Silberlösung entsteht, hat die größte Löslichkeit in reinem Wasser, es verändert seine Löslichkeit beim Stehen, oder wenn man es durch Schütteln mit Wasser pulvrig macht. Die Lösung des flockigen oder pulvrigen Chlorsilbers in reinem oder mit Salpetersäure angesäuertem Wasser wird sowohl durch Silberlösung als auch durch Chlornatrium gefällt. Die mit dem Chlorsilber gleichzeitig entstehenden Salze haben auf die Löslichkeit keinen Einfluß. Gegenwart von Salpetersäure vermehrt die Löslichkeit des käsigen nicht, die des pulvrigen nimmt mit der Salpetersäuremenge zu. STAS (*Compt. rend.* 73, 998; *Chem. Centr.* 1871, 710). — 1 Th. Silber ist als Chlorsilber in 1 Million, nicht mehr in 2 Millionen Th. Wasser von gewöhnlicher Temp. nachweisbar. In einer Lösung von 0,79 Th. salpeters. Natron in 200000 Wasser ist 1 Th. Silber als Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur noch deutlich zu erkennen, bei 75° löst es sich und wird beim Erkalten wieder sichtbar. Hält dieselbe Flüssigkeit 1574 Theile salpeters. Natron, so bleibt das Chlorsilber auch nach dem Erkalten vollständig in Lösung. In 100 cbcm Wasser, welche 0,787 g salpeters. Natron halten, entsteht bei 5° erst ein Niederschlag mit 13, bei 15 bis 17° mit 20, bei 45 bis 55° mit 60 Tropfen der Kochsalz- und Silberlösung, von welcher jeder Tropfen 0,05 mg Silber enthält. In Salzsäure ist das Chlorsilber etwas schwieriger löslich als in salpeters. Natron bei derselben Wassermenge; bei Anwendung von Salzsäure statt Kochsalz zur Silberprobe bleibt daher etwas weniger (gegen $^1/_7$) Chlorsilber in Lösung. In 100000 Th. Wasser, welche Salpetersäure und eine dem Silber entsprechende Menge Salzsäure enthalten, lösen sich bei 25° 1,596 Th. Chlorsilber. Die Lösung wird sowohl durch Silberlösung, wie durch Salzsäure gefällt. MULDER (*Die Silber-Probirmethode*, Leipzig, 1859, 62; *J. B.* 1858, 626). Die durch diese Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers verursachte Ungenauigkeit der Silberprobe läßt sich bei Anwendung von Bromkalium statt des Chlornatriums völlig vermeiden. STAS (*Compt. rend.* 67, 1107). — Das Chlorsilber löst sich in conc. Salzsäure; dieselbe Lösung entsteht beim Einwirken von conc. Salzsäure auf metallisches Silber an der Luft. Auch ziemlich verdünnte Salzsäure vermag etwas Chlorsilber zu lösen: die Lösung von 1 Th. salpeters. Silberoxyd in 15000 Th. Wasser trübt sich durch wenig Salzsäure und klärt sich wieder durch mehr, wird aber noch durch Schwefelwasserstoff gefällt, selbst wenn 7500 Th. Salzsäure zugefügt wurden. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133). — 1 Th. Chlorsilber löst sich in 200 Th. conc. Salzsäure und in 600 Th. derselben

Säure mit dem 2-fachen Gewicht Wasser verdünnt. Pierre (*J. pharm.* [3] 12, 237; *J. B.* 1847 u. 1848, 450). Tropft man bei gewöhnlicher Temp. eine verdünnte Lösung des salpeters. Silberoxyds in concentrirte Salzsäure unter starkem Schütteln, so verschwindet das Chlorsilber sehr rasch. Auf Zusatz von Wasser trübt sich die Lösung, doch ist es schwer, alles Chlorsilber durch Verdünnung abzuscheiden. Pierre (*Compt. rend.* 73, 1090; *Chem. Centr.* 1871, 759). Auch in heißem, mit Salzsäure versetztem Weingeist löst sich das Chlorsilber etwas, beim Erkalten zum Theil niederfallend. Erdmann (*J. pr. Chem.* 19, 341). — Das Chlorsilber löst sich leicht, Brett, schwierig, Wittstein, in Salmiaklösung, nicht in andern Ammoniaksalzen; wenig in conc. Chlorkalium, in Chlornatrium und einigen andern wässrigen Chlormetallen; reichlich in wässrigen unterschwefligs. Alkalien zu Chloralkalimetall und unterschwefligsaurem Silberoxyd-Alkali, Herschel, nicht durch Chlorkalium, wohl aber durch Brom- oder Jodkalium fällbar, Field (*Chem. News* 3, 17); reichlich auch in sehr verdünntem Ammoniak. S. *Chlorsilberammoniakwasser.* 1 Th. Chlorsilber löst sich in 12,88 Th. Ammoniak von 0,89 spec. Gew. Wallace u. Lamont (*Chem. Gaz.* 1859, 137; *J. B.* 1859, 670). — 100 Th. Ammoniak von 0,986 spec. Gew. lösen bei 80° 1,492 Th. bei 100° getrocknetes Chlorsilber. Pohl (*Wien. Akad. Ber.* 41, 627; *J. B.* 1860, 202). 1 l Ammoniak von 0,924 spec. Gew. löst 51,6 g Silber als frisch gefälltes Chlorsilber, nach Zusatz von 1 l Wasser 47,6; 1 l Ammoniak von 0,924 spec. Gew. löst 58, 1 l von 0,899 49,6, 0,5 l von 0,949 spec. Gew. nach Zusatz von 0,5 l gesättigter Kochsalzlösung 20,8, nach Zusatz von 0,5 l gesättigter Chlorkaliumlösung 20,4, nach Zusatz von 0,5 l Salmiaklösung 22,4 g Silber als frisch gefälltes Chlorsilber. Millon u. Commaille (*Compt. rend.* 56, 309; *J. B.* 1863, 284). — Löslich in wässrigem salpetersaurem Quecksilberoxyd, Wackenroder (*Ann. Pharm.* 41, 317), in beträchtlicher Menge, Liebig (*Ann. Pharm.* 81, 128; *J. B.* 1851, 369); fällbar (theilweise, Liebig) durch Salzsäure, Salmiak oder Kochsalz, Wackenroder, durch essigs. Alkalien, Liebig [in Folge der Bildung von salpeters. Alkali und essigs. Quecksilberoxyd, welch letzteres nur in conc. Lösung etwas lösend auf Chlorsilber wirkt, Debray (*Compt. rend.* 70, 849; *J. B.* 1870, 1015)]; unvollkommen durch salpeters. Silberoxyd, nicht durch Salpetersäure fällbar. Wackenroder. Beim Behandeln mit Quecksilberchlorid nimmt das Chlorsilber Quecksilber auf, völlig durch Wasser auswaschbar. Debray. — Leicht löslich in Aetzkali auf Zusatz arseniger Säure. Aus der Lösung scheidet Platin- oder Palladiumchlorür metallisches Silber, mit Platin oder Palladium gemengt, als schwarzes Pulver. Reynoso (*Compt. rend.* 31, 68; *J. B.* 1850, 317). S. ferner III, 901. — Schmelzendes Chlorsilber absorbirt sehr wenig Chlorgas, welches sich beim Erkalten leicht wieder entwickelt. Berzelius. Leitet man Chlor zu in einem Platingefäß schmelzendem Chlorsilber, so wird das Gefäß unter Bildung einer Platinverbindung angegriffen. Gore (*Chem. News* 23, 13; *Chem. Centr.* 1871, 277). — Es absorbirt nicht die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids. H. Rose.

		Stas. Gefunden u. berechnet.	Penny.	Marignac.	Berzelius.	Wenzel.	Val. Rose.	Bergman. Bucholz.
Ag	107,93	75,273	75,27	75,34	75,33	75,33	75,18	75
Cl	35,46	24,727	24,73	24,66	24,67	24,67	24,82	25
AgCl	143,39	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

Penny (*Phil. Trans.* 1839, 13).

C. *Unterchlorigsaures Silberoxyd.* — In Wasser vertheiltes Silberoxyd, mit durchgeleitetem Chlorgase geschüttelt, bildet unter Wärmeent-

wicklung Chlorsilber, Silberhyperoxyd und eine Flüssigkeit von sehr bleichender Kraft, welche sich aber in einigen Augenblicken trübt und unter Absatz von Chlorsilber in eine nicht mehr bleichende Lösung von chlors. Silberoxyd verwandelt. Weiter hindurchgeleitetes Chlor fällt aus der bleichenden Flüssigkeit Chlorsilber, während unterchlorige Säure nebst Chlorsäure gelöst bleibt. Zur bleichenden Flüssigkeit gefügtes Alkali fällt unter Sauerstoffentwicklung ein Gemenge von Chlorsilber und Silberhyperoxyd. — Aehnlich verhält sich das Chlor gegen wässriges chlors., salpeters. oder essigs. Silberoxyd, bei welchem die Säure des Silbersalzes frei wird. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 57, 241). — Bei überschüssigem Chlor bildet sich nur Chlorsilber und unterchlorige Säure, ohne eine Spur von Chlorsäure oder Ueberchlorsäure: $3Ag^2O + 12Cl + 3H^2O = 6AgCl + 6H.O.Cl$. Bei überschüssigem Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd bilden sich anfangs ebenfalls Chlorsilber und unterchlorige Säure, die letztere wird aber allmählich vom Silberoxyd vollständig gebunden. Das sehr leicht lösliche unterchlorigs. Silberoxyd bleibt unzersetzt und die Flüssigkeit durchsichtig, so lange sie mit dem überschüssigen Silberoxyd geschüttelt wird; in der Ruhe und im Dunkeln zerfällt das Salz theilweise, bei 60° vollständig, in Chlorsilber und durch etwas überschüssiges Silberoxyd alkalisch reagirendes chlors. Silberoxyd. Ueberchlorsäure entsteht niemals. $2H.Cl.O + Ag^2O = 2Ag.O.Cl + H^2O$ und $3Ag.O.Cl = 2AgCl + Ag.O.ClO^2$. STAS (*Mém. de l'Acad. r. de Belgique* 35, 103; *J. B.* 1867, 312).

D. *Chlorigsaures Silberoxyd.* — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch chlorigs. Alkali, welches einen kleinen Ueberschuß von Alkali hält, kocht den Niederschlag mit Wasser, filtrirt heiß und kühlt zum Krystallisiren ab. Wäre bei der Fällung eine Spur chlorige Säure vorherrschend, so würden Chlorsilber und chlors. Silberoxyd entstehen. $3Ag.O.ClO = AgCl + 2Ag.O.ClO^2$. — Gelbe Krystallschuppen. — Das getrocknete Salz verpufft schon beim Erwärmen auf 105° oder beim Berühren mit conc. Salzsäure. Es entzündet den Schwefel, mit welchem es gemengt wird. Wird nicht zersetzt beim Kochen unter Wasser. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 329).

	Krystallisirt.		MILLON.
Ag^2O	232	66,1	65,66
Cl^2O^3	119	33,9	
Ag.O.ClO	351	100,0	

E. *Chlorsaures Silberoxyd.* — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Silberoxyd Chlorgas, bis sich Sauerstoffblasen entwickeln, filtrirt vom Chlorsilber ab und verdunstet zum Krystallisiren. CHENEVIX. Anfangs hält das Filtrat unterchlorigs. Silberoxyd, s. C. — Um völlig reines Salz zu erhalten, leitet STAS durch sehr lange ausgewaschenes und in Wasser vertheiltes Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd langsam Chlor, decantirt die Flüssigkeit, welche das nie fehlende Alkali jetzt als unterchlorigs. Salz enthält, so lange der Abdampfrückstand im Spektroskop noch Alkali zeigt, behandelt den sorgfältig ausgewaschenen Silberrückstand, in Wasser vertheilt, unter Umschütteln mit Chlorgas, bis das Silberoxyd größtentheils zersetzt ist, und schüttelt, bis der Geruch der unterchlorigen Säure verschwunden ist. Die klare Flüssigkeit, im Dunkeln in der Ruhe, dann bei 60° der Zersetzung überlassen und vom Chlorsilber abfiltrirt, liefert bis zuletzt Krystalle von chlors. Silberoxyd. Diese sind im trocknen, von organischen Substanzen befreiten Luftstrom bei 150° zu trocknen, aber halten dann noch Spuren Feuchtigkeit.

Auch das reinste Salz löst sich nicht absolut klar in Wasser, weil wegen Anwesenheit organischer Substanzen in der Luft sich eine Spur von Chlorsilber bildet. Hält das Salz überchlors. Silberoxyd, so zieht es Feuchtigkeit aus der Luft an. STAS. — — 2. Man löst Silberoxyd in wässriger Chlorsäure, was unter Wärmeentwicklung erfolgt. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 124). — Weiße undurchsichtige vierseitige Säulen vom Geschmack des salpeters. Silberoxyds. VAUQUELIN. Tetragonal, von prismatischem Habitus durch das Auftreten der beiden Prismen ∞P ∞P∞. Oben herrscht P vor; außerdem 0P und P∞, die Kanten von P abstumpfend. Die Combinationskante von P und ∞P∞ wird abgestumpft durch die ditetragonale Pyramide 2P2. — P : P (Polkante) = *122°20′; (Mittelkante) = 94°0′; 2P2 : ∞P∞ = 148°48′; P : ∞P∞ = 118°50′; P : 2P2 = 150°2′; 0P : P = 137°0′. MARIGNAC (*Recherches sur les formes cristall.*, Genève, 1855, 61). WÄCHTER (*de chloratibus*, Berlin, 1843, 31; *J. pr. Chem.* 30, 330) beobachtete an den Enden eine spitze Pyramide mit Polkanten von 93°51′. Das würde 4P sein. — Spec. Gew. 4,430, SCHRÖDER. Ebenso unveränderlich in trockner und feuchter Luft wie chlors. oder schwefels. Kali. STAS. Schmilzt bei 230°, entwickelt beim Erhitzen auf 270° Sauerstoff mit einer Spur Chlor, WÄCHTER, und läßt Chlorsilber. CHENEVIX. Die Sauerstoffentwicklung erfolgt viel leichter und schneller, wenn man das Salz mit Braunstein oder Kupferoxyd mischt. Bei sehr schnellem Erhitzen zersetzt es sich auf einmal unter Explosion und Lichterscheinung. WÄCHTER. Mit Schwefel gemengt, detonirt es bei dem geringsten Drucke aufs Heftigste, CHENEVIX; auf glühenden Kohlen verpufft es mit lebhaftem Lichte zu Chlorsilber, VAUQUELIN; Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure zersetzen es in Chlorsilber und sich entwickelnden Sauerstoff. CHENEVIX. Chlor schlägt aus der Lösung unter Sauerstoffentwicklung Chlorsilber nieder, während Chlorsäure gelöst bleibt. Chlors. Silberoxyd wird durch wässrige schweflige Säure in Chlorsilber verwandelt, ohne daß Chlorwasserstoffsäure in die Flüssigkeit übergeht. In Berührung mit Licht oder Luft und schwefliger Säure wird das erzeugte Chlorsilber rasch schwarz und giebt Salzsäure ab; ebenso erzeugt die durch Luft veränderte schweflige Säure (I, 2, 186), auch wenn sie im Dunkeln zu chlors. Silber gebracht wird, mit Schwefelsilber gemengtes Chlorsilber und Chlorwasserstoffsäure. STAS (*Unters. über Proport. u. Atomgew.* 67). — Das Salz ist in 10 bis 12 Th. kaltem, VAUQUELIN, in 8 bis 10 Th. kaltem, in 2 heißem Wasser und wenig in Weingeist, CHENEVIX, in 5 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist ohne Schwierigkeit löslich. WÄCHTER.

			STAS.	WÄCHTER.
AgCl	143,39	74,92	74,921	75,0
3 O	48	25,08		
Ag.O.ClO²	191,39	100,00		

F. *Ueberchlorsaures Silberoxyd.* — Die Lösung des Silberoxyds in der wässrigen Säure liefert beim Verdunsten ein weißes Pulver. SERULLAS. Auch aus überchlors. Baryt und schwefels. Silberoxyd zu erhalten. T. GROTH (*Pogg.* 133, 226). — Schmilzt beim Erhitzen unter Bildung von nur wenig Chlorsilber und erstarrt beim Erkalten krystallisch. Etwas unter der Rothglühhitze zersetzt es sich plötzlich. Seine wässrige Lösung bräunt sich im Lichte; damit getränktes Papier, nach dem Trocknen auf 200° erhitzt, verpufft heftig. Es zerfließt an der Luft und löst sich auch in starkem Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 307).

Chlorsilberwasserstoff s. Chlorsilber (III, 944).

G. *Chlorbromsilber.* — Der *Embolit* krystallisirt tesseral in denselben Formen wie das natürliche Chlorsilber. Auch derb oder stalaktitisch. Spec. Gew. 5,31 bis 5,81. Härte 1 bis 1,5. Harz- und etwas demantglänzend, graugrün, oft dunkelgrau,

besonders wenn er dem Licht ausgesetzt war. Hält auf 1 At. Br 0,33 bis 5,67 At. Cl. S. die Analysen von: DOMEYKO (*Dessen Miner.* 1845, 203; 1860, 212); MÜLLER (*Berg- u. hüttenm. Zeit.* 18, 449); RICHTER (*Das.*); FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 239); YORKE (*Das.* 4, 149); PLATTNER (*Pogg.* 77, 134); sämmtlich in DANA's *Syst.* 5. Ed. 116.

Silber und Fluor.

A. *Fluorsilber.* — a. *Wasserfreies.* — 1. Man dampft die Lösung des reinen oder kohlens. Silberoxyds in wässriger Flußsäure zur Trockne ein. Auf metallisches Silber wirkt Flußsäure nicht ein. Einwirkung der wasserfreien Flußsäure auf Silberoxyd (I, 2, 434). GAY-LUSSAC u. THENARD. — Außerordentlich zerfließliche, BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 121; *Pogg.* 1, 35), gelbbraune Stücke von 5,852 spec. Gew. bei 15,5°. GORE (*Lond. R. Soc. Proc.* 18, 157; *J. B.* 1870, 375). — 2. Trocknet man Salz b, β (?) im Vacuum, so geht alles Wasser und wenig Fluorwasserstoff fort, während gelbes amorphes Fluorsilber durch wenig Oxyfluorid verunreinigt bleibt. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 39; *J. B.* 1856, 305). Erhitzt man das gewässerte Salz nur bis zum Schmelzpunct des Bleis, so verliert es im Durchschnitt $^1/_2$ Proc. weniger als die Rechnung verlangt, jedoch geht hierbei schon ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoff nebst der aequivalenten Menge Sauerstoff fort. Erhitzt man im bedeckten Tiegel bis zum völligen Fluß, so entweicht das rückständige Wasser, doch unter gleichzeitiger Abscheidung von Silber und Bildung von Fluorwasserstoff. Von hier ab ist das Fluorsilber unter dem Schmelzpuncte des Silbers bei Luftabschluß unveränderlich, PFAUNDLER (*Wien. Akad. Ber.* 46, [2] 259; *J. B.* 1862, 86); an der Luft erhitzt tritt unter Einwirkung ihres Wassergehaltes Zersetzung ein: $2AgF + H^2O = Ag^2 + 2HF + O$. BERZELIUS, PFAUNDLER, GORE. Geschieht das Erhitzen in trockner Kohlensäure, im Sauerstoff oder in trockner Luft, so ist keine Veränderung bemerkbar, im Wasserdampfe oder im Leuchtgase ist die Zersetzung vollständig. PFAUNDLER. — Schmilzt wie Chlorsilber, GAY-LUSSAC u. THENARD, schon unter sichtbarer Rothgluth zur stark glänzenden, pechschwarzen Flüssigkeit, GORE, die beim Erkalten zur grauschwarzen (schwarzen, GORE) glänzenden, klingenden, etwas dehnbaren Masse von blättrig strahligem Bruche gesteht. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34). Das schmelzende Salz greift Platingefäße, noch stärker Silbergefäße an. Gefäße aus Flußspath, Kryolith, geschmolzenen oder geformten und gebrannten Erdfluoriden lassen es hindurchfließen. GORE (*Chem. News* 23, 13; *Chem. Centr.* 1871, 277). Geschmolzenes und wieder erstarrtes Fluorsilber läßt sich nicht pulvern, dagegen zuweilen zu Platten zerschlagen und wie Blei mit der Scheere schneiden. PFAUNDLER. Das geschmolzene Salz leitet den galvanischen Strom wie ein Metall ohne Gasentwicklung. Als Flüssigkeit für eine galvanische Zelle angewandt ergiebt es die elektrische Reihe: Ag, Pt, C, Pd, Au. Vergl. I, 2, 429. — Das trockne Salz wird durch das Licht nicht zersetzt, auch Wasserstoff zersetzt im Sonnenlichte nicht, bei beginnender Rothgluth vollständig, Sauerstoff, Stickstoff oder Stickoxyde wirken auch bei Rothgluth nicht. Trocknes Fluorsilber absorbirt 844 Vol. Ammoniak, das geschmolzene Salz wird durch Ammoniak zersetzt. — Zers. durch Jod, Brom und Chlor (I, 2, 430). Später macht GORE noch folgende Angaben: Das Fluorsilber wird bei 93 bis 315° im

verschlossenen Platingefäße durch Jod langsam und unvollständig zersetzt, unter Bildung einer losen Verbindung von Jodsilber, Jod und Fluor, aus welcher bei Rothgluth die beiden letzteren entweichen; bei Rothgluth bilden sich Jodsilber, Fluorplatin, Jod u. Fluor. GORE (*Chem. News* 23, 13). Bei niedriger Temperatur bilden sich Fluorjod und Jodsilber, nahe bei Rothgluth entsteht unter Zerstörung des Platingefäßes eine Verbindung von Jodsilber u. Fluorplatin. GORE (*Chem. News* 24, *Nr.* 630; *Chem. Centr.* 1872, 156). In Kohlengefäßen verhält sich Fluorsilber bei Rothgluth gegen Jod wie gegen Brom. Trockner Chlorwasserstoff zersetzt bei 15,5° nur oberflächlich, das geschmolzene Salz wird vollständig zersetzt. GORE (*Chem. News* 23, 13). — Reiner Kohlenstoff oder Bor zersetzt bei Rothgluth nicht, Silicium zersetzt das geschmolzene Fluorsilber unter Fluorsiliciumentwicklung, Schwefel wirkt ebenso unter Bildung von Schwefelsilber und Fluorschwefel. Letztere Verbindung entsteht auch durch Ueberleiten von Chlorschwefeldampf über schmelzendes Fluorsilber. Borsäure zersetzt mit Heftigkeit, Kieselsäure beim Schmelzen des Fluorsilbers im Glasrohr in Silber, Fluorsilicium und Sauerstoff: $4AgF + SiO^2 = SiF^4 + 4Ag + 2O$, PFAUNDLER; Kohlenoxyd, Kohlensäure oder schweflige Säure zersetzen bei Rothgluth nicht; flüssiges Cyan oder trockne Blausäure greifen Fluorsilber nicht an; in trocknem Cyanstrom bildet sich bei mäßigem Erhitzen Silber und entweder Fluorcyan oder Stickstoff und Fluorkohlenstoff; trocknes Leuchtgas über rothglühendes Fluorsilber geleitet, liefert Metall, Fluorwasserstoff und Fluorkohlenstoff. GORE (*Chem. News* 24, *Nr.* 630. — *Deutsche Ges. Ber.* 5, 224).

			BERZELIUS.	FREMY (2). (Mittel).	PFAUNDLER. Geschmolzen.
Ag	108	85,04	84,73	84,82	87,32
F	19	14,96			12,68
AgF	127	100,00			100,00

Da das Salz vor dem Schmelzen etwa 2 Proc. Fluor abgiebt, hält der Rückstand überschüssiges Silber. Nach GORE hält das Fluorsilber auf 108 Silber 19 Fluor.

b. *Gewässertes.* — *α.* AgF,H^2O. — Die neutrale und selbst die alkalische Lösung des Silberoxyds in wässriger Flußsäure giebt beim Verdunsten im Vacuum je nach der Temperatur entweder kleine gelbliche Würfel oder farblose ziemlich voluminöse Prismen, welche beiden Salze eine verschiedene Menge Wasser enthalten. Die gelblichen Würfel verlieren im Vacuum nur einen Theil ihres Wassers. Erhitzt man sie alsdann, so entweichen Fluorwasserstoff und Sauerstoff, während ein Gemenge von Silber und wasserfreiem Fluorsilber bleibt. Die farblosen Prismen verlieren alles Wasser im Vacuum, theilweise jedoch als Fluorwasserstoff, während beim Fluorsilber eine entsprechende Menge Oxyfluorid bleibt. FREMY. Nach FREMY hält das eine Salz [welches?] 2 At. Wasser. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 21; *J. B.* 1857, 129) erhielt nur ziemlich große und glänzende, ziemlich zerfließliche farblose Quadratoktaeder, durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge zu trennen. Es sind tetragonale Combinationen der beiden Pyramiden P und $^1/_3$P, von denen letztere wohl nur an einem Ende auftritt. Oft sind 4 in einer Zone liegende Flächen der Pyramiden so ausgedehnt, daß oben und unten statt der Ecken eine versteckte Kante hervortritt. — P = 102°13′ (Polkante) : $^1/_3$ P = 135°1′, (Polkante); P : $^1/_3$P = 150°9′. Die Messungen approximativ. MARIGNAC. — Verliert im Vacuum 11 Proc. oder fast alles Wasser. Bei der geringsten Temperaturerhöhung färbt sich das Salz gelbbraun. MARIGNAC. — Das wasserfreie Salz löst sich bei 15,5° in 0,55 Th. Wasser unter Wärmeentwick-

lung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit von 2,61 spec. Gew. Die gesättigte Lösung bleibt beim Erkalten übersättigt und erstarrt plötzlich beim Berühren mit Platin. Aus der wässrigen Lösung scheidet das Fluorsilber sich theils in gewässerten Krystallen, theils wasserfrei und amorph. GORE. Die Lösung schmeckt stark metallisch, schwärzt die Haut und wird durch Salzsäure und fixe Alkalien gefällt. GAY-LUSSAC u. THENARD. Ammoniak zersetzt die conc. wässrige Lösung, Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zersetzen sie beim Einleiten nicht. Verhalten der gesättigten Lösung bei der Elektrolyse I, 2, 429 unten. Die verdünnte Lösung entwickelt am + Pol Gas, Silberelektroden werden rasch angegriffen. In der verdünnten Lösung ist die elektrische Reihe: Al, Mg, Si, Ir, Rh, Kohle von *lignum vitae*, Pt, Ag, Pd, Te, Au. GORE (*Lond. R. Soc. Proc.* 18, 157). Verhalten der wässrigen Lösung gegen Chlor I, 2, 430. Aehnlich wirken Brom und Jod. Die gesättigte Lösung wird nicht durch Chlorsäure, reichlich durch Brom- und Jodsäure, durch Brom- und Jodwasserstoff gefällt. GORE (*Chem. News* 23, 13). Weder Bor noch Borsäure verändern die wässrige Lösung, Silicium scheidet Silberkrystalle aus, Cyan bewirkt eine Fällung; ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure erzeugt einen braunen Niederschlag. GORE (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 224).

			MARIGNAC.
Ag	108	74,55	74,22
F	19	13,03	13,37
H^2O	18	12,42	
AgF,H^2O	145	100,00	

β. $AgF,2H^2O$. — Beim Stehen der stark conc. Fluorsilberlösung (vergl. a, b, *α* und C) schießen große glashelle, harte, meistens parallel mit einander verwachsene Prismen an. Sie lassen sich nicht durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreien, da dieses nicht durchtränkt wird. — Ziemlich unbeständig, an feuchter Luft fast so zerfließlich wie Chlorcalcium, giebt bei längerem Stehen über Schwefelsäure, besonders im Vacuum, Flußsäure und Wasser ab, schwärzt sich vom ausgeschiedenen Silber und verwandelt sich oberflächlich in C. Gläserne Gefäße, in welchen man die Krystalle bewahrt, werden geätzt. PFAUNDLER.

			FREMY.	PFAUNDLER.
Ag	108	66,25	65,3	66,74
F	19	11,65		12,08
$2H^2O$	36	22,09	22,3	22,12
$AgF,2H^2O$	163	100,00		100,94

B. *Fluorsilberwasserstoff*. — 1. Löst man Silberoxyd in sehr überschüssiger Flußsäure, so bilden sich beim Verdunsten kleine braune, sehr saure und zerfließliche Krystalle, deren Lösung eine neue Menge Silberoxyd aufzulösen vermag, so daß eine neutrale oder selbst alkalische Flüssigkeit entsteht. FREMY. — 2. Leitet man Fluorwasserstoff über trocknes, vorher geschmolzenes Fluorsilber, so bildet sich bei 13° ein saures Salz, das bei gelindem Erhitzen zersetzt wird. GORE.

C. *Silberoxyfluorid*. — Von UNVERDORBEN bemerkt. — 1. Dampft man die neutrale Lösung des frisch gefällten Silberoxyds in Flußsäure auf dem Wasserbade in einer Platinschale ein, so bildet sich eine dünne graue Haut

von metallischem Silber und bei stärkerer Conc. entstehen messinggelbe, flimmernde Kryställchen. Sie werden am leichtesten beim Einengen in einer Silberschale erhalten, haften dann aber theilweise so fest an den Wänden, daß sie nicht abgelöst werden können. Ein Theil bedeckt den Rand der Flüssigkeit und läßt sich in Blättchen abnehmen, die an der Unterseite häufig schwarz sind. In jedem Falle sind sie schwierig rein zu erhalten, da sie sowohl beim Benetzen mit Wasser, als auch neben Schwefelsäure sich sehr leicht zersetzen. — 2. Geschmolzenes Fluorsilber, in nicht völlig trocknen Gefäßen aufbewahrt, überzieht sich, besonders an den Bruchflächen, unter Flußsäureabgabe mit schönen gelben Krystallen. Auch in feuchter Kohlensäure erfolgt diese Krystallbildung. — Löst sich in Wasser unter Abscheidung von wechselnden Mengen Silberoxyd, auch fällt Kohlensäure aus der Lösung kohlens. Silberoxyd. Hält 85,29 Proc. Silber (Rechn. für AgF,Ag.O.H = 85,71). PFAUNDLER.

Silber und Stickstoff.

A. *Untersalpetrigsaures Silberoxyd.* — Darstellung und Eigenschaften s. I, 2, 451. — Scheint sich auch neben metallischem Silber zu bilden, beim Erhitzen des salpetrigs. Silberoxyds, bis es in eine grünlich-gelbe, halbgeschmolzene Masse verwandelt ist. Die Analyse ergab etwa 4 Proc. Silber weniger, als die Formel Ag.O.N. verlangt, die untersuchten Proben enthielten aber theils bräunliche oder schwarze Substanz, theils Feuchtigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung austreiben ließ. DIVERS.

B. *Salpetrigsaures Silberoxyd.* — Zuerst von PROUST erhalten, der es als salpeters. Silberoxydul betrachtete. Andererseits von HESS für Stickoxyd-Silberoxyd erklärt. — 1. Wässriges salpeters. Silberoxyd, mehrere Stunden lang mit Silberpulver gekocht, löst unter Stickoxydentwicklung Silber zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche, wenn sie bis zu einem spec. Gew. von mehr als 2,4 abgedampft und einige Tage abgekühlt wird, beim Ausgießen in ein anderes Gefäß plötzlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt das Salz als gelbes Pulver ungelöst. Auch fällt kaltes Wasser oder Weingeist aus der gelben Lösung dieses Pulver. PROUST. — 2. Man fällt wässriges schwefels. Silberoxyd durch salpetrigs. Baryt und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Man darf aus dem Barytsalz nicht zuvor durch Schwefelsäure den überschüssigen Baryt entfernen, sonst erhält man ein unkrystallisirbares Salz. HESS (*Pogg.* 12, 261). — 3. Man fällt wässriges salpeters. Silberoxyd durch salpetrigsauren Baryt. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 77, 68). — 4. Man verfährt nach (I, 2, 459). MITSCHERLICH. 10 Th. salpetrigsaures Kali, 16 salpeters. Silberoxyd werden in lauwarmer conc. Lösung gemischt und erkältet. Der Niederschlag wird nach dem Waschen und Absaugen des Waschwassers rasch im Wasserbade getrocknet. V. MEYER (*Ann. Pharm.* 171, 23). — 5. Man schmilzt gleiche Theile Salpeter und salpeters. Silberoxyd zusammen, löst die erkaltete Masse in heißem Wasser und läßt erkalten. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 48; *J. B.* 1848 u. 1849, 385). — Da die wässrige Lösung schon unter 100° zersetzt wird, so kann das Salz nur mit großem Verlust umkrystallisirt werden und wird am besten durch Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigt. LANG (*Sv. Vetensk. Akad. Handl.* 1860). FISCHER. — Als haarförmiges Pulver fast ganz weiß, in deutlichen Krystallen gelb, um so dunkler, je

größer die Krystalle. Schöne, mehrere Zoll lange, wahrscheinlich triklinische Prismen von 59° mit schiefer Endfläche lassen sich durch freiwilliges Verdunsten der heiß bereiteten Lösung bei Lichtabschluß erhalten. FISCHER (*Pogg.* 74, 120; *J. B.* 1847 u. 1848, 384). Die Nadeln sind wasserfrei, fettglänzend, in der Flüssigkeit farblos und werden an der Luft schwach meergrün. PERSOZ. — Schwärzt sich am Lichte, HESS, an der Luft unter Bildung von salpeters. Silberoxyd und Metall. PROUST. Wird in Berührung mit Papier oder anderen organischen Substanzen oberflächlich metallisch. FISCHER. — Das völlig lufttrockne Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht und beginnt erst bei 140° bis 150° sich zu zersetzen. LANG. Zerfällt bei gelindem Erhitzen im Glasrohre in Metall und salpetrige Säure. Entwickelt beim Erhitzen Untersalpetersäure, welche nach PELIGOT den Rückstand in salpeters. Silberoxyd umwandelt. S. auch A u. I, 2, 459. Löst sich leicht in Ammoniak. HESS. LANG. Salzsäure verwandelt unter schwacher Gasentwicklung oberflächlich in Chlorsilber, HESS, Chloralkalimetalle erzeugen bei Wasserzusatz Chlorsilber und salpetrigs. Alkali. MITSCHERLICH. Chlorsalpetersäure (I, 2, 563) bildet Chlorsilber u. Untersalpetersäure. EXNER (*Wien. Anzeig.* 1872, 59). — Löst sich in 120 Th. kaltem Wasser, MITSCHERLICH, in 300 Th., FISCHER, schwieriger als schwefels. Silberoxyd, LANG, reichlicher, MITSCHERLICH, unter theilweiser Zersetzung, LANG, in heißem. — Die durch Kochen der Silberlösungmit Silberpulver nach (1) erhaltene gelbe Flüssigkeit (es scheint zweifelhaft, ob sie übersättigt ist, oder ein anderes Salz hält, S. M. J.) zeigt nach PROUST folg. Verhalten: Für sich eingekocht entwickelt sie etwas Stickoxyd, kommt in Fluß und giebt ein gelbes Sublimat. Wasser zieht nach dem Erkalten salpeters. Silberoxyd aus und läßt gelbes Pulver mit Metall. — An der Luft oxydirt sich die gelbe Lösung und setzt Krystalle von salpeters. Silberoxyd ab; eben so beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Entfärbung und Entwicklung von Stickoxyd. — Salzsäure fällt weißes Chlorsilber, Ammoniak schwarzes Silberpulver und behält Silberoxyd gelöst. Kali giebt einen braunen Niederschlag [von Silberoxydul], welcher sich an der Luft in Oxyd verwandelt, welcher aber, sogleich in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak wieder einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Kaltes Wasser fällt aus der gelben Flüssigkeit das gelbe Pulver (1), tropft man sie aber in kochendes Wasser, so geht der gelbe Niederschlag durch Roth in schwarzes metallisches Silber über, welches die Wandung versilbert. So lange der Niederschlag noch gelb oder roth ist, verschwindet er bei Zusatz von Salpetersäure, nachdem er schwarz geworden ist, nicht mehr. Auch Weingeist fällt das gelbe Pulver, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit läßt beim Abdampfen salpeters. Silberoxyd und Metall. Schwefels. Indigtinctur wird durch die gelbe Flüssigkeit unter Fällung von Silber entfärbt; Lackmustinctur gibt damit einen blauen und Cochenilltinctur einen violetten Niederschlag. PROUST (*N. Gehl.* 1, 520). — Das wässrige salpetrigs. Silberoxyd wird, wenn es frei von salpeters. Silberoxyd ist, bei abgehaltener Luft durch Zinn, Nickel, Wismuth und Antimon nicht reducirt; ist aber salpeters. Silberoxyd beigemischt, so erfolgt die Reduction nicht bloß aus diesem, sondern auch aus dem salpetrigsauren. FISCHER (*Pogg.* 22, 496).

			MITSCHERLICH.	PERSOZ.	LANG.
Ag	108	70,13	70,08	69,87	70,07
NO^2	46	29,87			
Ag.O.NO	154	100,00			

C. *Salpetersaures Silberoxyd.* — *Silbersalpeter*, nach dem Schmelzen: *Höllenstein*, *Lapis infernalis.* — Das Silber löst sich in verdünnter reiner Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, entweder unter Entwicklung von Salpetergas, oder ohne Gasentwicklung, indem das erzeugte Stickoxyd die

Salpetersäure zu salpetriger und Untersalpetersäure reducirt, welche beide in der überschüssigen Salpetersäure gelöst bleiben. Letzteres falls man Silber bei nicht mehr als 50° in 10 Th. Salpeters. von 25° B. bei Luftabschluß auflöst. STAS. S. auch I, 2, 482 und 483. Aus der farblosen Auflösung, *Silberauflösung*, schießt das Salz beim Abdampfen und Abkühlen in wasserfreien Krystallen an.

Aus kupferhaltigem Silber erhält man ein reines Salz nach folg. Weisen: 1. Man verwandelt dieses nach III, 900 in reines Silber oder zunächst in Chlorsilber, dann nach GREGORY (III, 901) in Silberoxyd und löst in Salpetersäure. — 2. Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, dampft ab, und trennt das leicht krystallisirende salpeters. Silberoxyd vom zerfließlichen salpeters. Kupferoxyd durch wiederholtes Krystallisiren und Abwaschen des Silbersalpeters mit wenig kaltem Wasser. Das Wasser nimmt neben dem Kupfersalz immer auch etwas Silbersalz auf. — Hält die Lösung überschüssige Säure, so schießt das salpeters. Silberoxyd vollständiger an und läßt sich nach GUIBOURT (*J. Chim. méd.* 7, 536) auf einem Trichter mit starker Salpetersäure waschen, da es hierin fast unlöslich ist. Die Waschflüssigkeit dient zum Auflösen von frischem Silber. R. PALM (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 8, 461; *J. B.* 1869, 1059) dampft die kupferhaltige Lösung zum dicken Oel ein, fällt durch 3 bis 4 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht auf 1 Theil conc. Lösung alles salpeters. Silberoxyd krystallisch und wäscht 2 bis 3 Mal mit dieser Säure. — Auch kann man die zur Trockne abgedampfte, aber nicht stärker erhitzte Lösung mit 90-proc. Weingeist auskochen: der meiste Silbersalpeter bleibt ungelöst; der gelöste scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab, während das salpeters. Kupferoxyd in der Mutterlauge bleibt. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 92). — 3. Man schlägt einen kleinen Theil der kupferhaltigen Silberlösung durch Kali (oder kohlens. Natron) nieder und digerirt den wohlausgewaschenen, aus Kupferoxyd und Silberoxyd bestehenden Niederschlag mit dem größeren Theil der Lösung, welche wenn sie keine überschüssige Säure hält allmählich ihr Kupferoxyd absetzt und das Silberoxyd aus dem Niederschlage aufnimmt. So fällt auch GRÄGER (*Arch. Pharm.* [2] 118, 228; *J. B.* 1864, 746) aus den Silberbädern der Photographen die fremden Metalle. — 4. Man dampft die kupferhaltige Lösung zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand behutsam und gleichförmig bis zum Schmelzen, wo sich zuerst das salpeters. Kupferoxyd unter Blasenwerfen zersetzt, bis die Masse bei gleich starkem Feuer ruhig fließt, keinen grünlichen Schein mehr zeigt, und eine Probe in Wasser gelöst sich kupferfrei erweist. Bei zu schwachem oder ungleichem Erhitzen bleibt salpeters. Kupferoxyd unzersetzt; bei zu starkem wird auch das salpeters. Silberoxyd zerstört und Silber abgeschieden, welches beim Auflösen des Kupferoxyds in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zurückbleibt. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt vom Kupferoxyd ab und läßt krystallisiren. BRANDENBURG (*Scher. Nord. Bl.* 1, 1; *Scher. Ann.* 2, 125); TRAUTWEIN (*Repert.* 12, 153); MARTIUS (*Repert.* 9, 319). — Bei grossem Kupfergehalt erhitzt man den Rückstand bloß, bis das meiste Kupfersalz zersetzt ist, löst in Wasser, dampft das Filtrat ab, und schmelzt den Rückstand, bis zur völligen Zersetzung des übrigen Kupfersalzes.

Wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, meistens von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten von 0P. Außerdem die Pyramide P und das Makroprisma $\infty\bar{P}2$. — P = 104°20′, *98°51′ (Polkanten), *126°48′ (Mittelkante). $\infty\bar{P}2 : \infty\bar{P}2$ = 129°31′; P : 0P = 116°36′; P = $\infty\bar{2}$ = 148°0′. Bisweilen dehnen sich vier in einer Zone liegende Flächen von P sammt dem basischen Pinakoide 0P zu einem sechsseitigen Prisma aus. BROOKE (*Ann. phil.* 23, 162). SCACCHI (*Cimento* 1, 169; *Pogg.* 109, 365) hat einige Beobachtungen über ungleiche Entwicklung der einzelnen Flächen. Wie man die Dimensionen dieses Salzes auf diejenigen des Kalisalpeters zurückführen kann, zeigt RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie*, Berlin 1855, 121). Spec. Gewicht 4,3554 KARSTEN, 4,328 SCHRÖDER. Schmilzt bei 198°. POHL. Verliert, neben Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunct 1/4000 an Gewicht. STAS. Das krystallisirte Salz ist nicht hygroskopisch, aber das geschmolzene gesteht beim Erkalten zu einer hygroskopischen, STAS, weißen faserigen Masse.

Schmeckt bitter metallisch, wirkt ätzend giftig, zerfrißt organische Stoffe und schwärzt sie bei Einwirkung des Lichts.

Das salpeters. Silberoxyd schwärzt sich nicht am Lichte, außer bei Gegenwart organischer Materie. Es zerfällt bei anfangender Glühhitze in Sauerstoff, Untersalpetersäure, Stickgas und Silber. — Verpufft auf glühenden Kohlen; entzündet sich, mit Kohle gemengt, unter dem Hammer ohne Verpuffung; verpufft schwach mit Schwefel unter dem warmen Hammer; verpufft sehr heftig, mit Phosphor geschlagen. Wird beim Schmelzen mit Zink, Zinn, Kadmium und Kupfer zersetzt, nicht oder sehr langsam durch die übrigen schweren Metalle. FISCHER. Nicht beim Schmelzen in eisernen Gefäßen, wenn kein Wasser zugegen ist. BRANDENBURG. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur [bei Luftzutritt] reducirt Kupfer aus dem trocknen Salze das Silber. CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* 3, 131). — Das aus einem Gemenge von gleichen Th. Operment und Eisenteile erhaltene sublimirte Arsen, mit der 10-fachen Menge Silbersalpeter zusammengerieben und auf Papier geschüttet, entzündet sich sogleich. MAUDER (*Taschenb.* 1780, 36). Die Krystalle des Salzes, in Papier gewickelt, verwandeln sich ohne Verlust der Gestalt allmählich in Blätter von dehnbarem Silber. FILIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* 42, 335). — S. auch III, 910; Zersetzung durch Jod und Chlor (I, 2, 485).

100 Th. Wasser lösen bei	0°	19,5°	54°	85°	110°
	121,9	227,3	500	714	1111 Th. $Ag.O.NO^2$.

Die gesättigte Lösung siedet über 125°. KREMERS (*Pogg.* 92, 497; *J. B.* 1854, 294). 100 Theile Wasser von 11° lösen 127,7 Theile Silbersalpeter. SCHNAUSS (*Arch. Pharm.* [2] 82, 260; *J. B.* 1855, 419). Die wässrige Lösung der Krystalle röthet Lackmus nicht, die des geschmolzenen Silbersalpeters reagirt eher alkalisch. STAS. Der Gefrierpunct der Lösungen sinkt nicht proportional der gelösten Menge Salz, sondern die Wirkung, welche dasselbe ausübt, ist eine mit zunehmender Conc. stetig abnehmende, von 0,175° für je 1 g Salz in 100 Th. bei Lösungen, welche 4 bis 8 Th. salpeters. Silber halten, bis zu 0,108° für solche, welche 52 Th. Salz auf 100 Th. Wasser halten. RÜDORFF (*Pogg.* 145, 606).—Auch in 4 Th. kochendem Weingeist löslich. Die weingeistigen Lösungen von salpeters. Silberoxyd und Jod zersetzen sich nach der Gleichung: $6J + 6Ag.O.NO^2 + 3H^2O = 5Ag.J + Ag.O.JO^2 + 6H.O.NO^2$. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Chlorwasser ganz ähnlich. WELTZIEN. Chlor in wässriges salpeters. Silberoxyd geleitet, liefert Chlorsilber und freie unterchlorige Säure. Vergl. unterchlorigs. und chlorsaures Silberoxyd (III, 945 u. 946). Jod liefert mit wässrigem salpeters. Silberoxyd Jodsilber und jodsaures Silberoxyd. NAQUET (*Bull. soc. chim.* 27 Jan. 1860; *J. B.* 1860, 201). Aus der 100-fach verdünnten Lösung reducirt fein vertheilter Phosphor langsam metallisches Silber. STAS. S. III, 903. Siehe übrigens Silberoxydsalze (III, 909). Das Verhalten der Lösung gegen Schwefelantimon s. bei Silber u. Antimon. Ueber die reducirende Wirkung, welche Wasserdämpfe auf Silberlösung zu äußern scheinen, vergl. PFAFF (*Schw.* 36, 68; 52, 314); A. VOGEL (*Gilb.* 72, 335). — Weingeist reducirt im Lichte aus der Lösung sehr langsam das Silber; Zucker rascher unter schwarzer, Stärkmehl unter brauner, Gummi unter rothbrauner Färbung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 349). Der Silbersalpeter löst sich nicht in conc. Salpetersäure, und wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 64, 127).

		Stas. Gefunden u. berechnet.	Penny.	Gmelin.	Marignac.
Ag	107,93	63,50	63,516	63,42	63,514
NO^3	62,044	36,50			
$Ag.O.NO^2$	169,974	100,00			

Penny (*Phil. Trans.* 1839, 28). Gmelin (*Handb.* 4. Aufl. III, 625). Marignac (*Bibl. univ. d. Genève* 46, 363). Die Zahl von Stas (Mittel aus allen Versuchen) ist auf das Vacuum berechnet.

D. *Salpetersaures Silberhyperoxyd.* S. Silberhyperoxyd (III, 914).

E. *Silberammonium.* — Wie Zinkammonium (III, 35).

F. *Silberoxyd-Ammoniak.* — a. *Festes.* — α. *Pulvriges.* Berthollet's *Knallsilber.* — 1. Man fällt aus der salpeters. Lösung durch Kalkwasser das Silberoxyd, entzieht ihm die anhängende Feuchtigkeit durch Auftragen auf Fließpapier, und übergießt es mit reinem, sehr starkem Ammoniak, wobei ein Geräusch erfolgt, wie beim Löschen des Kalks mit Wasser. Nach 12 Stunden löst man das auf der Oberfläche gebildete Häutchen durch frisches Ammoniak auf, gießt die Flüssigkeit ab und vertheilt das auf dem Boden des Gefäßes befindliche Knallsilber noch feucht und in kleinen Antheilen auf Stücke Fließpapier. Berthollet (*Crell Ann.* 1788, 2, 390). — 2. Man kocht das aus der salpeters. Lösung durch ein fixes Alkali niedergeschlagene Silberoxyd vorsichtig mit einem Gemisch von wässrigem Kali und Ammoniak. Das Kali entzieht alle etwa absorbirte Kohlensäure und hindert die Auflösung im überschüssigen Ammoniak. Faraday (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; *Ann. Chim. Phys.* 9, 107.) — 3. Man löst frisch gefälltes Chlorsilber in conc. Ammoniak, fügt zu der Lösung nach und nach Stücke Kalihydrat, so lange dieses noch Aufbrausen veranlaßt, verdünnt die schwarz getrübte Flüssigkeit mit Wasser, bringt sie aufs Filter, durch welches sie farblos oder gelb abläuft, wäscht das schwarze Pulver auf dem Filter und vertheilt es in noch feuchtem Zustande in kleine Mengen. L. A. C. (*J. Pharm.* 13, 615). — Schwarzes Pulver, welches durch geringe Veranlassungen, wie Berührung, Stoß, Reiben, Erwärmen oder Elektricität, sich augenblicklich unter heftiger, die Gefäße zerschmetternder Verpuffung zersetzt, wie es scheint, in metallisches Silber, in Wasser und in frei werdendes Stickgas. Im feuchten Zustande verpufft es viel schwieriger.

β. *Krystallisches.* — Schießt aus der von Berthollet's Knallsilber abgegossenen Flüssigkeit und aus jeder andern Auflösung des Silberoxyds (und nach Proust auch des Chlorsilbers) in wässrigem Ammoniak beim Aussetzen an die Luft und besonders beim Erwärmen an. — Schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Krystalle, welche bei der geringsten Berührung, schon beim Schütteln der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, mit großer Heftigkeit detoniren. Higgins. Diese Krystalle sind mit Higgins (*Minutes of a Soc. for philos. Experim.* 344; *Klaproth u. Wolff Suppl. z. chem. Wörterb.* 2, 584) als das reine Knallsilber zu betrachten, während die pulvrige Substanz ein Gemenge desselben mit metallischem Silber (und Faraday's Silberoxydul?) sein möchte. Gmelin.

b. *Flüssiges.* — Von Faraday als Silberoxydul-Ammoniak angesehen, unter der Voraussetzung, daß sich beim Auflösen des Oxyds in Ammoniak wahrscheinlich

Wasser und Salpetersäure erzeuge. Stickgasentwicklung bemerkte Er nicht. — Durch Auflösen des Silberoxyds in überschüssigem wässrigem Ammoniak. Hierbei bleibt nach GAY-LUSSAC immer ein Theil, der sich wie Knallsilber verhält, ungelöst; nach FARADAY ist die Auflösung vollständig; nach FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 357) löst sich frisch gefälltes Oxyd völlig, getrocknetes theilweise. — Die farblose Auflösung setzt an der Luft die Krystalle *β* ab, BERTHOLLET, HIGGINS, GAY-LUSSAC, oder nach FARADAY eine graue, sehr glänzende Haut von Oxydul, welche das Licht in dünnen Lagen mit lebhaft gelber Farbe durchfallen läßt und sich erneuert, so oft man sie wegnimmt. Kocht man diese Auflösung einige Zeit, so färbt sie sich stark, entwickelt Stickgas, setzt Knallsilber ab und entfärbt sich; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich wieder, entwickelt Stickgas und setzt jetzt reines Oxydul ab, welches, mit Ammoniak behandelt, kein Knallsilber liefert. Das flüssige Silberoxyd-Ammoniak erzeugt, 1/4 Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, eine dicke Lage metallischen Silbers, kein Knallsilber, und enthält jetzt viel Sauerstoff im comprimirten Zustande. Es giebt mit Kali, Aether oder Weingeist weiße Niederschläge, die ihre Farbe bald verändern und nach dem Trocknen sowohl durch Erwärmen, als durch Reiben verpuffen; auch die Galläpfeltinctur fällt das flüssige Silberoxyd-Ammoniak reichlich. FARADAY. Aus phosphors., salzs. oder chroms. Alkalien fällt die Lösung, wenn sie nicht zu viel Ammoniak hält, alle Säure in Verbindung mit dem Silberoxyd. Blei und Kupfer reduciren daraus das Silber, Zinn und Eisen nicht. FISCHER.

G. *Phosphaminsaures Silberoxyd.* — Weißer voluminöser Niederschlag, in Ammoniak löslich. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 103, 168; *J. B.* 1857, 103). Vielleicht mit J identisch. GLADSTONE u. HOLMES. S. das Eisenoxydsalz (III, 371).

H. *Pyrophosphaminsaures Silberoxyd.* $Ag^3.O^3.P^2O^3.NH^2$. — 1. Man versetzt das durch Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff mit weingeistigem Ammoniak erhaltene neutrale Ammoniaksalz mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd, filtrirt den aus Chlorsilber und pyrophosphodiamins. Silberoxyd bestehenden Niederschlag ab und erhitzt zum Kochen, wodurch das Salz als weißer Niederschlag gefällt wird. — 2. Man zersetzt das Eisenoxydsalz (III, 371) mit kalter Kalilauge, neutralisirt die Flüssigkeit mit Salpetersäure und fällt mit salpeters. Silberoxyd. — Weißer Niederschlag, getrocknet ein graues Pulver. Hält bei 100 bis 160° 68,39 Proc. Ag^2O (Rechn. 69,88). GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 135; *J. B.* 1850, 285). Vergl. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. Soc. J.* [2] 2, 225; *J. B.* 1864, 151), auch I, 2, 529.

J. *Pyrophosphordiaminsaures Silberoxyd.* — Aus der durch Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff mit weingeistigem Ammoniak erzeugten Lösung von Pyrophosphordiaminsäure (I, 2, 529) fällt salpeters. Silberoxyd nach dem Neutralisiren ein Gemenge von schwer löslichem pyrophosphordiamins. Silberoxyd und von Chlorsilber, aus welchem kochende Salpetersäure das erstere Salz auszieht. GLADSTONE u. HOLMES.

	Im Vacuum.		GLADSTONE u. HOLMES. (Mittel).
2 Ag	216	55,38	54,61
2 P	62	15,89	15,68
2 N	28	7,18	7,20
4 H	4	1,03	0,91
5 O	80	20,52	
$Ag^2.O^2.P^2N^2H^4O^3$	390	100,00	

Nach Abzug des beigemengten Chlorsilbers. GLADSTONE u. HOLMES.

K. *Pyrophosphortriaminsaures Silberoxyd.* — a. *Dreibasisch* (*gesättigt?*). — 1. Fällt auf Zusatz von schwach ammoniakalischem salpeters.

Silberoxyd zu der Lösung der Säure (worin?) als gelbes Salz nieder. — 2. Man behandelt b mit ammoniakalischer Silbersalzlösung, wobei es gelb, schwer, körnig wird und sich leicht durch Decantiren auswaschen läßt. Getrocknet orangegelbes Pulver. — Verdünntes Ammoniak oder Salpetersäure verwandeln es in b. Essigsäure wirkt selbst beim Kochen nur schwach ein. — b. *Einbasisch* (1/3-*gesättigt*?). — Man vertheilt die Säure in kaltem Wasser und fügt eine Lösung von salpeters. Silberoxyd hinzu. Es entsteht ein weißer, flockiger, bald körnig werdender Niederschlag. Amorph, in Wasser unlöslich. — Verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak ziehen überschüssiges Silber aus. Salzsäure zersetzt leicht und vollständig. GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 1; *Chem. Centr.* 1866, 343; *J. B.* 1866, 148).

	a.		GLADSTONE.		b.		GLADSTONE.
3 Ag	324	65,32	65,42	Ag	108	38,30	38,32
2 P	62	12,50	12,45	2 P	62	21,98	22,22
3 N	42	8,47	8,21	3 N	42	14,89	15,03
4 H	4	0,81		6 H	6	2,13	
4 O	64	12,90		4 O	64	22,70	
$Ag^3.O^3.P^2N^3H^4O$	496	100,00		$AgH^2.O^3.P^2N^3H^4O$	282	100,00	

Ueber Silbersalze der *Tetraphosphordiaminsäure* s. I, 2, 531.

L. *Tetraphosphortetraminsaures Silberoxyd.* — a. $Ag^6.O^6.P^4N^4H^4O^3$. — Die Säure giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen schmutzig gelben, im Lichte sich schnell verfärbenden Niederschlag, der 65,63 Proc. Ag, 5,90 N hält (Rechn. 66,4 und 5,74). — b. Mit salpeters. Silberoxyd giebt sie ein weißes oder fast weißes Silbersalz von wechselnder Zusammensetzung, muthmaßlich $Ag^2H^4.O^6.P^4N^4H^4O^3$, mit wenig Salz a verunreinigt. GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 261; *Chem. Centr.* 1868, 851).

M. *Pyrophosphornitrylsaures Silberoxyd.* — $Ag.O.P^2NO^3$. — Das pyrophosphornitryls. Kali (I, 2, 531) giebt, fein zerrieben und mit Wasser diffundirt, eine Lösung, aus welcher salpeters. Silberoxyd ein schweres, krystallisch werdendes Silbersalz scheidet. HOLMES bei GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2], 7, 15; *J. B.* 1869, 238).

N. *Tetraphosphorpentazotsaures Silberoxyd* scheint nicht zu existiren. Bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf die Säure entsteht eine schwere blaß gelblichbraune Verbindung mit 18,41 bis 18,65 Proc. Phosphor, 10,05 bis 11,32 Stickstoff, 54,18 bis 54,59 Silber, woraus sich keine Formel ableiten läßt.

O. *Tetraphosphortetrimidsaures Silberoxyd.* — Das nach I, 2, 533 aus Tetraphosphorpentazotsäure entstehende Silbersalz hielt ein Mal 41,91 bis 42,8 Proc. Ag, 22,67 bis 24,41 P, 11,09 N (Rechn. für $Ag^2.O^2.P^4N^4H^4O^5$ 42,19; 24,22; 10,94), und bildete bei der Zersetzung durch Salzsäure oder Salpetersäure Tetraphosphortetraminsäure und Pyrophosphordiaminsäure. $Ag^2.O^2.P^4N^4H^4O^5 + 2HCl + 2H^2O = 2AgCl + P^4N^4H^{10}O^9$ und $Ag^2.O^2.P^4N^4H^4O^5 + 2HCl + 3H^2O = 3AgCl + 2(P^2N^2H^6O^5)$. — Als bei einer andern Darstellung der Tetraphosphorpentazotsäure das mit Ammoniak gesättigte Phosphoroxychlorid weniger stark erhitzt wurde, war das tetraphosphortetrimids. Silbersalz heller und von anderer Zusammensetzung, obwohl es Stickstoff und Phosphor in demselben Verhältnisse hielt. — Wurde das mit Ammoniak gesättigte Phosphoroxychlorid 10 Stunden auf 230° erhitzt, so zeigte das Silbersalz die Zusammensetzung $Ag^2.O^2.P^4N^4H^2O^4$ (gef. 44,17 bis 44,4 Proc. Ag, 24,39 P, 11,88 N; Rechn. 43,37; 25,71; 11,24) und gab beim Zersetzen mit Salpetersäure auch etwas Tetraphosphordiaminsäure. GLADSTONE (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 621; 7, 15; *Chem. Centr.* 1868, 852; *J. B.* 1869, 238).

P. *Unterschwefligsaures Silber-Ammoniumoxyd.* — a. Wird aus der Auflösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschwefligs. Ammoniak durch Weingeist gefällt, auch krystallisirt es aus dieser Mischung beim Einengen in sechsseitigen Säulen. Es schmeckt rein und durchdringend süß, so daß es eine 32000-fache Menge Wassers noch deutlich süß macht. — 100 Th. Salz liefern beim Erhitzen 40,62 Schwefelsilber.

Leicht in Wasser löslich. HERSCHEL. — b. Fügt man zum wässrigen unterschwefligs. Ammoniak mehr Chlorsilber, als es aufzulösen vermag, so entsteht ein weißes, fast gar nicht in Wasser lösliches Krystallpulver, welches nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet wird. Es schwärzt sich sowohl beim Aufbewahren in verschlossenen Flaschen, als beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure und Bildung von Schwefelsilber. Es löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer äußerst süßen Flüssigkeit, und wird daraus, auch bei großer Verdünnung, durch Säuren unverändert gefällt. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1, 398).

Q. *Schwefligsaures Silber-Ammoniumoxyd.* — Von FOURCROY bemerkt.
a. $Ag^2.O^2.SO,(NH^4)^2.O^2.SO$. — Gesättigt-schwefligsaures Ammoniumoxyd löst reichliche Mengen schwefels. Silberoxyd zu einer Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen zersetzt, beim Einengen neben Schwefelsäure ziemlich große, schöne, gelbbraune, stark glasglänzende, schiefe Prismen, aber gleichzeitig auch Silber und schwefels. Silberoxyd absetzt. — Unlöslich in Wasser, welches jedoch allmählich verändernd wirkt. SVENSSON (*Lund's Univers. Årsskr.* 1869; *Deutsche Ges. Ber.* 4, 714).

b. $Ag^2.O^2.SO.6(NH^4)^2.O^2.SO,19H^2O$. — Man sättigt eine Lösung von gesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd vollständig mit Chlorsilber und concentrirt im Exsiccator. Fügt man zu dem Ammoniumsalze weniger schwefligs. Silberoxyd, als es aufzulösen vermag, so erhält man dasselbe Salz, aber schwierig frei von gleichzeitig krystallisirendem Ammoniumsalz. — Zolllange feine glänzende weiße Prismen. SVENSSON.

	a.		SVENSSON (Mittel).
$(NH^4)^2O$	52	12,62	12,03
Ag^2O	232	56,31	57,50
$2\ SO^2$	128	31,07	31,26
$(NH^4)^2.O^2.SO,Ag^2.O^2.SO$	412	100,00	100,79

	b.		SVENSSON (Mittel).
$6(NH^4)^2O$	312	23,39	23,21
Ag^2O	232	17,39	17,09
$7\ SO^2$	448	33,58	33,43
$19\ H^2O$	342	25,64	
$6(NH^4)^2.O^2.SO,Ag^2.O^2.SO,19H^2O$	1334	100,00	

c. $Ag^2.O^2.SO,3(NH^4)^2.O^2.SO,4(NH^4)H.O^2.SO,18H^2O$. — Scheidet sich aus der Mutterlauge von b allmählich in großen glasglänzenden Tafeln. — 2. Setzt man zu einer Lösung von gesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd, die etwas halbgesättigtes Salz enthält, eine hinreichende Menge Chlorsilber, so bildet sich nur oder fast nur dieses Salz c. Einzelne Krystalle von b lassen sich leicht trennen, weil beide Salze in ungemein großen und wohl ausgebildeten Formen auftreten. Die sehr conc. Mutterlauge, aus welcher c angeschossen ist, hält sehr wenig Silber und erstarrt bald zu einem undeutlich krystallischen Gemenge von Salmiak und schwefligs. Ammoniumoxyd. — Leicht in Wasser löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen der Lösung. Schwärzt sich bald an der Luft, nicht aber in Berührung mit der Mutterlauge. SVENSSON.

			SVENSSON (Mittel).
$5\ (NH^4)^2O$	260	19,06	18,79
Ag^2O	232	17,01	16,77
$8\ SO^2$	512	37,54	37,59
$20H^2O$	360	26,39	
$Ag^2.O^2.SO,3(NH^4)^2.O^2.SO,4(NH^4)H.O^2.SO,18H^2O$	1364	100,00	

R. *Unterschwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak.* — Wässriges unterschwefels. Silberoxyd, mit Ammoniak übersättigt, liefert bald kleine Kry-

stalle. HEEREN (*Pogg.* 7, 192). Es sind kleine glänzende rhombische Säulen, deren 4 Seitenkanten abgestumpft sind. Sie färben sich am Lichte grau, entwickeln beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, sublimirtes schwefligs. Ammoniak und zuletzt etwas freie Schwefelsäure und lassen schwefels. Silberoxyd. In Wasser lösen sie sich ohne Zersetzung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 298).

			RAMMELSBERG.
4 NH^3	68	14,72	15,65
Ag^2O	232	50,21	49,90
S^2O^5	144	31,18	
H^2O	18	3.89	
$4NH^3,Ag^2O,S^2O^5,H^2O$	462	100,00	

S. *Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak.* — a. $2NH^3,Ag^2O,SO^3$. — Trocknes schwefels. Silberoxyd verschluckt sehr langsam und unter kaum merklicher Wärmeentwicklung 11,82 Proc. Ammoniakgas (Rechn. 10,9). Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak nebst etwas schwefligs. Ammoniumoxyd. Sie löst sich völlig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 153). — b. $4NH^3,Ag^2O,SO^3$. — Die gesättigte Lösung des schwefels. Silberoxyds in warmem conc. Ammoniak liefert beim Erkalten wasserhelle Krystalle des tetragonalen Systems von prismatischem Habitus. Von den beiden Prismen ∞P∞ und ∞P herrscht ersteres bedeutend vor; oben das basische Pinakoid; schwach entwickelt die Pyramide P. — P = 129°38′ (Polkante), 74°0′ (Mittelkante). P : ∞P = * 127°0′; P : 0P = 143°0′; P : ∞P∞ = 115°11′. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 141). Die Krystalle sind im Dunkeln luftbeständig, im Lichte schwärzen sie sich. Sie lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak und schießen daraus beim Verdunsten unverändert an. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Kali BERTHOLLET's Knallsilber. C. G. u. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 414; 12, 141). Aus der wässrigen, mit Ammoniak übersättigten Lösung wird das Silber durch Zink, Kadmium, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen reducirt, nicht durch Zinn, Wismuth, Eisen und Quecksilber. FISCHER.

	b.		C. G. MITSCHERLICH.
4 NH^3	68	17,90	19,40
Ag^2O	232	61,05	60,65
SO^3	80	21,05	21,60
4 NH^3,Ag^2O,SO^3	380	100,00	101,65

T. *Selensaures Silberoxyd-Ammoniak.* — Wird wie das entsprechende schwefels. Salz bereitet, und ist mit diesem isomorph. P = 129°18, (Polkante); 74°32′ (Mittelkante); P : ∞P = * 127°16′; P : 0P = 142°44′; P : ∞P∞ = 115°21′. Die Krystalle sind ebenfalls wasserhell. Sie verlieren an der Luft allmählich Ammoniak, lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak und schießen bei deren Verdunsten unverändert an; aus der wässrigen Lösung fällt Kali Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 141).

U. *Jodsilber mit salpetersaurem Silberoxyd.* — Von PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 329) bemerkt. Bildet sich beim Auflösen von Jodsilber in conc. wässrigem Silbersalpeter oder beim Auflösen eines Gemenges von Silberoxyd und Jodsilber in Salpetersäure, und zwar lösen 100 Th. einer bei 11° gesättigten Lösung von salpeters. Silberoxyd nach SCHNAUSS in der Kälte 2,3, beim Sieden 12,3 Th. Jodsilber. — Hat man die mäßig conc.

kochende Lösung des salpeters. Silberoxyds völlig mit Jodsilber gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten a, im anderen Falle die Verbindung b. STÜRENBERG (*Arch. Pharm.* [2] 143, 12; *J. B.* 1870, 377). Anscheinend wenn die Lösung concentrirter ist, oder wenn sie freie Salpetersäure hält, scheidet sich ein, je nach der Menge des Jodsilbers hell- bis braungelbes Oel aus, welches beim Erkalten gelb und krystallisch gesteht, während aus der abgegossenen Lösung beim Erkalten b krystallisirt. Das Oel hält nach A. W. HOFMANN (*Phil. J. Trans.* [2] 1, 29; *J. B.* 1859, 229) auf 3 At. Jodsilber zwischen 2 und 9 At. salpeters. Silberoxyd; bei längerem Sieden vergrößert sich sein Gehalt an Jodsilber, doch schmilzt es dann nicht mehr unter kochender conc. Salpetersäure. HOFMANN. Wird das Oel mit Salpetersäure und überschüssigem salpeters. Silberoxyd anhaltend gekocht, und, sobald es beim Erkalten gesteht, von der Flüssigkeit getrennt, so zeigt es die Zusammensetzung a, während aus der abgegossenen Flüssigkeit Krystallblättchen anschießen, die sich dann in größere Krystalle umwandeln, am Lichte sehr leicht schwarz werden und im Mittel 2,87 Proc. AgJ auf 97,33 $Ag.O.NO^2$ halten. KREMER (*J. pr. Chem.* 71, 54; *J. B.* 1857, 256). Wird dem Oel durch wiederholtes Kochen mit wässrigem salpeters. Silberoxyd ein Theil seines Jodsilbers entzogen, so löst sich der nur noch schwach gelbliche ungelöst gebliebene Antheil endlich vollständig in wenig kochendem Wasser und zeigt zu diesem Zeitpuncte constant die Zusammensetzung b. RISSE (*Ann. Pharm.* 111, 39; *J. B.* 1859, 229). — a. $AgJ,Ag.O.NO^2$. — Nach SCHNAUSS (*Arch. Pharm.* [2] 82, 260; *J. B.* 1855, 419) wasserhelle Nadeln oder deutliche Krystalle, anscheinend Würfeloktaeder. Nach KREMER weiß, krystallisch, bei 94° schmelzend. — Schwärzt sich nach SCHNAUSS sehr schnell und intensiv im Tageslicht, nach KREMER ist die Verbindung fast ganz unempfindlich gegen das Licht. Vergl. oben. Wasser scheidet Jodsilber von der Form der Krystalle ab, SCHNAUSS, welches sich beim Erhitzen wieder löst, worauf beim Erkalten Salz b krystallisirt. STÜRENBERG. Wenig Wasser löst ohne Zersetzung, mehr fällt alles Jodsilber. KREMER. Absoluter Weingeist zersetzt nicht und löst auch beim Kochen nicht.. Die conc. Lösung des salpeters. Silberoxyds löst die Verbindung [unverändert?]. SCHNAUSS. Beim Schmelzen löst die Verbindung überschüssiges Jodsilber, färbt sich dadurch gelb und schmilzt bei niedrigerer Temperatur. In einer geschmolzenen Masse, welche 65 Proc. Jodsilber und 35 salpeters. Silberoxyd hielt, sank die Temperatur bis auf 72° und stieg beim Erstarren wieder auf 80°. KREMER.

			KREMER.
AgJ	235	58,02	58,10
$Ag.O.NO^2$	170	41,98	42,20
$AgJ,Ag.O.NO^2$	405	100,00	100,30

Oder			STÜRENBERG.
2 AgJ	470	58,02	58,07
Ag^2O	232	28,64	28,35
N^2O^5	108	13,34	13,25
$AgJ,Ag.O.NO^2$	810	100,00	99,67

b. $AgJ,2Ag.O.NO^2$. — Wird auch aus der Lösung von a in kochendem conc. salpeters. Silberoxyd durch Weingeist als krystallischer Niederschlag gefällt. STÜRENBERG. Schmilzt man 1 At. Jodsilber mit 2 At. salpeters. Silberoxyd, so wird eine klare hellgelbe Flüssigkeit erhalten, welche krystallisch erstarrt, beim Behandeln mit wenig kochendem Wasser sich zum Theil löst, zum Theil als Oel abscheidet. Aus dieser Lösung scheiden

sich bei langsamem Erkalten schöne Krystallgruppen der Verbindung b. RISSE. — Perlglänzende Nadeln, WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 95, 127; *J. B.* 1855, 419), aus verdünnter Lösung lange farblose Nadeln, aus conc. kleine Schuppen. RICHE (*J. Pharm.* [3] 33, 343; *J. B.* 1858, 207). — Schwärzt sich am Licht ziemlich rasch. Schmilzt bei 105°, erstarrt erst bei 98° und unter Umständen noch später (vergl. a), wobei die Temperatur wieder auf 105° steigt. RISSE. Zersetzt sich mit Wasser, WELTZIEN, RICHE; mit viel Wasser oder Weingeist, jedoch schwierig vollständig, weil das abgeschiedene Jodsilber die Krystalle umhüllt. Löst sich in wenig siedendem Wasser. RISSE.

			STAMM u. TOBLER.	RICHE.	RISSE.	RISSE.
AgJ	235	40,87	40,20	40,13	40,67	40,10
$2Ag.O.NO^2$	340	59,13	58,65	59,30	59,30	59,46
$AgJ,2Ag.O.NO^2$	575	100,00	98,85	99,43	99,97	99,66

STAMM u. TOBLER (bei WELTZIEN).

V. *Jodsilber-Ammoniak.* — $NH^3,2AgJ$. — Nicht geschmolzenes Jodsilber absorbirt unter Wärmeentwicklung 3,6 Proc. Ammoniakgas (Rechn. 3,62) und bildet eine weiße Verbindung, welche an der Luft das Ammoniak verliert und wieder gelb wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 170).

W. *Bromsilber mit salpetersaurem Silberoxyd.* — 1. Beim Zusammenschmelzen von gleichen Atomen Bromsilber mit salpeters. Silberoxyd erhält man eine bei 182° krystallisch erstarrende Verbindung. KREMER. — 2. Frisch gefälltes Bromsilber löst sich, wenn gleich schwierig, in heißem, sehr conc. wässrigem salpeters. Silberoxyd, welche Lösung beim Erkalten feine Krystalle dieser Verbindung abscheidet. Man trennt sie vor dem völligen Erkalten der Mutterlauge, da sich sonst salpeters. Silberoxyd beimengt. RISSE. Die Verbindung zersetzt sich schon gleich nach ihrer Bildung theilweise unter Abscheidung von Bromsilber, RICHE; KREMER und SCHNAUSS vermochten sie auf nassem Wege überhaupt nicht zu erhalten. — Seidenglänzende Nadeln, RICHE, RISSE; hart, farblos, sich am Licht ziemlich leicht schwärzend. Sie schmelzen bei 175° (vergl. oben) zu einer beim Erkalten krystallisch erstarrenden gelblichen Masse. Wasser oder Weingeist zersetzen sogleich unter Bildung von Pseudomorphosen von Bromsilber. RISSE.

			RICHE.	RISSE.
AgBr	188	52,52	47,76 bis 50,06	51,98
$Ag.O.NO^2$	170	47,48		47,80
$AgBr,Ag.O.NO^2$	358	100,00		99,78

X. *Bromsilber-Ammoniak.* — Das trockne Bromsilber absorbirt kein Ammoniakgas. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 248). Die in der Hitze gesättigte Lösung von Bromsilber in concentrirtem Ammoniak (III, 937) setzt beim Erkalten ein blaßgelbes Pulver ab; sie trübt sich mit Wasser unter langsamer Abscheidung von weißem Bromsilber; Schwefelwasserstoff fällt aus ihr Schwefelsilber; mit Barytwasser zur Trockne eingekocht, giebt sie einen Rückstand, aus welchem Weingeist Brombarium aufnimmt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417). — Die ammoniakalische Lösung setzt nach einiger Zeit weiße glänzende Krystalle ab, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Bromsilber zerfallen. LIEBIG (*Schw.* 48, 108). Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden flimmernden Blättchen sind reines Bromsilber, frei von Ammoniak. RAMMELSBERG.

Y. *Bromsaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak, in der Wärme mit broms. Silberoxyd gesättigt, giebt bei freiwilligem Verdunsten farblose Säulen. Diese zersetzen sich an der Luft, auch in verschlossenen Gefäßen, unter Feuchtwerden, gelblicher Färbung und Bildung von Stickgas, Wasser und Bromsilber. Beim Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich unter Zischen und Herumschleudern, gelbes Bromsilber lassend. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 94).

			RAMMELSBERG.
2 NH^3	34	12,59	
Ag	108	40,00	41,70
Br	80	29,63	27,04
3 O	48	17,78	
$4NH^3,Ag^2O,Br^2O^5$	270	100,00	

Z. *Chlorsilber mit salpeters. Silberoxyd.* — Aus der Lösung von Chlorsilber in salpeters. Silberoxyd krystallisirt reines oder fast reines Chlorsilber. SCHNAUSS. KREMER. RISSE. DEBRAY (*Compt. rend.* 70, 995; *J. B.* 1870, 375). Das Chlorsilber löst sich noch schwieriger als das Bromsilber in siedend gesättigtem Silbersalpeter. Die nach längerem Kochen abgegossene Flüssigkeit setzt zuweilen noch heiß feine Nadeln ab, wahrscheinlich von einer an Chlorsilber reicheren Verbindung. Es gelingt nicht dieselben von der Flüssigkeit zu trennen, indem der geringste Stoß die ganze Flüssigkeit zum feinen Krystallbrei erstarren läßt. Letzterer, zwischen Papier getrennt, bildet farblose, unter dem Mikroskop homogene, bei 186° schmelzende Krystalle, welche gegen das Licht ziemlich indifferent sind, sich in wenig kochendem Wasser lösen und durch viel zersetzt werden. Sie halten 4,51 bis 4,83 Proc. Chlorsilber (Rechn. für AgCl,18Ag.O.NO = 4,48 Proc. AgCl.). RISSE.

$AgCl,Ag.O.NO^2$. — Beim Stehen einer ziemlich conc. Lösung von pulvrigem, mit Salzsäure gewaschenem Silber in Salpetersäure scheiden sich am Boden des Gefäßes deutliche Krystalle ab, durch Auswaschen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Aether vom salpeters. Silberoxyd zu befreien. — Farblose, glänzende Prismen, am Lichte sich nur langsam schwärzend. Schmilzt bei 160°. Zersetzt sich schnell mit Wasser, weit langsamer mit käuflichem absolutem Weingeist, nicht mit Aetherweingeist. REICHERT (*J. pr. Chem.* 92, 237; *J. B.* 1864, 285).

			REICHERT.
2 AgCl	287	45,97	45,76
Ag^2O	232	36,94	37,00
N^2O^5	108	17,09	
$AgCl,Ag.O.NO^2$	627	100,00	

AA. *Chlorsilber-Ammoniak.* — a. 100 Gran Chlorsilber absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur 130 Würfelzoll engl. Ammoniakgas. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 24, 212). — Geschmolzenes Chlorsilber nimmt wenig Ammoniakgas auf; ungeschmolzenes verschluckt langsam ohne Wärmeentwicklung, unter sehr geringer Volumvermehrung 17,31 bis 17,91 Proc. Ammoniak (Rechn. für $3NH^3,2AgCl$ = 17,70). H. ROSE (*Pogg.* 20, 157). — Das verschluckte Ammoniak entwickelt sich schon wieder bei 37,7°. FARADAY. — Erhitzt man die graue Verbindung in einem zugeschmolzenen Rohr, um tropfbares Ammoniak zu erhalten (I, 2, 492), so schmilzt sie zwischen 88 und 95°, bläht sich auf, fängt bei 99° an zu kochen und wird allmählich trocken und weiß. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 180). — b. Läßt man die Lösung des Chlorsilbers in conc. Ammoniak in einem nicht genau verschlossenen Gefäße stehen, so schießt daraus Chlorsilber-Ammoniak in wasserhellen, oft 1/4 Zoll langen, rhomboedrischen Krystallen

an. Diese schwärzen sich am Lichte, auch unter der Flüssigkeit; an der Luft und im Wasser werden sie unter Verlust alles Ammoniaks zu undurchsichtigem, zerreiblichem Chlorsilber. FARADAY. — Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290) erhält man weiße, undurchsichtige rhombische Tafeln, welche an der Luft sogleich ihr Ammoniak verlieren.

Die Lösung des Chlorsilbers in verdünntem Ammoniak (s. auch III, 944) setzt beim Verdunsten nicht Chlorsilberammoniak ab, sondern reines krystallisirtes Chlorsilber. FARADAY. Die Lösung setzt beim Erwärmen Knallsilber ab. PROUST. — Schwefligs. Ammoniak fällt aus ihr beim Kochen alles Silber in feinster Vertheilung. BERTHIER. — Leitet man durch die Lösung Chlorgas, bis alles Ammoniak zersetzt ist, wobei sich Verpuffungen von Chlorstickstoff zeigen, so giebt die Flüssigkeit einen grauen Niederschlag von Chlorsilber, welches nach völliger Zersetzung des Ammoniaks violett wird, völlig in Ammoniak löslich ist, und daraus durch Salpetersäure weiß gefällt wird. CAVALIER (*J. Pharm.* 16, 552). Der Niederschlag ist anfangs dunkelgrau, dann hellgrau und bei längerem Durchleiten des Chlors fast weiß. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 237). — Zink und Kupfer reduciren aus der Lösung das Silber schnell als grauschwarzes moosartiges Pulver; Blei langsam, aber vollständig; Kadmium und Antimon langsam und unvollständig, Zinn, Eisen, Wismuth und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER. S. auch Reinigung des Silbers (III, 901).

BB. *Chlorsilber-Salmiak.* — Wird wie Natriumkupferchlorür (III, 683), aber aus salpeters. Silberoxyd, Salmiaklösung und Silber in Oktaedern und Tetraedern erhalten. BECQUEREL. — Chlorsilber und bei Luftzutritt auch Silber lösen sich in conc. Salmiaklösung. Bei abgehaltener Luft bleibt das Silber in Salmiaklösung blank und löst sich nur einer Spur nach; bei Luftzutritt schwärzt es sich und löst sich bis auf einen grauen Staub von Chlorsilber. Beim Kochen von Silber mit Salmiaklösung und beim Ueberleiten von Salmiakdampf über beinahe glühendes Silber wird Ammoniak [und Wasserstoff?] entwickelt. — Die in der Hitze mit Chlorsilber gesättigte Salmiaklösung giebt beim Erkalten undurchsichtige Nadeln von Chlorsilber; die kalt gesättigte setzt bei Wasserzusatz das meiste Chlorsilber ab. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 197). — Auch kohlens. und phosphors. Silberoxyd lösen sich in heißer Salmiaklösung. BRETT.

CC. *Chlorsaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — Durch Einengen der Lösung des chlors. Silberoxyds in Ammoniak. — Prismatische Krystalle, welche bei 100° unter Ammoniakentwicklung schmelzen. Ueberstieg die Hitze nicht 279°, so bleibt reines chlors. Silberoxyd. Bei schnellem Erhitzen tritt Explosion und Lichtentwicklung ein; so auch beim Erhitzen oder Schlagen des mit brennbaren Substanzen gemengten Salzes. — Löst sich leicht in Wasser oder Weingeist. Die wässrige Lösung giebt mit Kali einen grauen Niederschlag von BERTHOLLET's Knallsilber. WÄCHTER (*de Chloratibus*, Berlin 1843, 31).

			WÄCHTER.
2 NH^3	34	15,08	
$Ag.O.ClO^5$	191,5	84,92	84,81
$4NH^3,Ag^2O,Cl^2O^5$	225,5	100,00	

DD. *Ueberchlorsaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — Die Lösung des überchlors. Silberoxyds in wässrigem Ammoniak liefert eine krystallische Verbindung. MITSCHERLICH.

EE. *Salpetrigs. Silberoxyd mit Ammoniak.* — Scheidet sich aus der Lösung des salpetrigs. Silberoxyds in warmem conc. Ammoniak beim Erkalten in großen Krystallen. E. MITSCHERLICH (*Lehrb.*).

FF. *Salpeters. Silberoxyd mit Ammoniak.* — a. $4NH^3, Ag^2O, N^2O^5$. — Krystallisirt leicht aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des salpeters. Silberoxyds. WETZLAR (*Schw.* 53, 103). C. G. MITSCHERLICH. Der erste Tropfen Ammoniak, welchen man zu der neutralen salpeters. Silberlösung setzt, macht sie ohne Niederschlag zu erzeugen stark alkalisch, nicht aber nach Ammoniak riechend. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung verliert beim Abdampfen das überschüssige Ammoniak und läßt Krystalle des Doppelsalzes. Man erhält dieselbe Verbindung (wohl neben freiem salpeters. Silberoxyd, GMELIN) durch Auflösen von Silberoxyd in salpeters. Ammoniak. WETZLAR. — Sehr lange und schöne glänzende Prismen des rhombischen Systems. Von prismatischem Habitus durch Vorwalten der Flächen ∞P und $\infty \breve{P}\infty$. Oben enden die Krystalle mit dem Brachydoma $\breve{P}\infty$. — $\infty P : \infty P = {}^*105^\circ 46'$; $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 127^\circ 7'$; $\infty P : \breve{P}\infty = 107^\circ 58'$; $\breve{P}\infty - \breve{P}\infty$ (oben) $= {}^*118^\circ 32'$; $\breve{P}\infty = \infty\breve{P}\infty = 120^\circ 44'$. Die Verbindung würde mit dem entsprechenden Kupfersalze isomorph werden, wenn man in letzterem Salze das seltener vorkommende Prisma von $107^\circ 54'$ als zur Grundform gehörig annehmen wollte. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 24; *J. B.* 1857, 256). — Schwärzt sich am Licht, MITSCHERLICH, verliert bei 100° nicht an Gewicht, MARIGNAC, schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Stickstoff und Ammoniak unter Abscheidung eines Silberspiegels und Bildung von salpeters. Ammoniumoxyd : $3(2NH^3,Ag.O.NO^2) = 3Ag + 2NH^3 + N + 3\,NH^4.O.NO^2$. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 282). — Das Salz löst sich leicht in Wasser. MITSCHERLICH. Aus der alkalisch reagirenden, WETZLAR, wässrigen Lösung fällt Schwefelphosphor, P^2S, einen schwarzgrauen Körper, größtentheils Schwefelsilber. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 140). — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Arsen reduciren aus ihr das Silber am schnellsten, weil ihre Oxyde in Ammoniak löslich sind; langsamer wirken Quecksilber und Antimon; ohne Wirkung sind Wismuth und Eisen. FISCHER. — Wasserstoffhyperoxyd reducirt aus der concentrirteren Lösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung das Silber als weißes körniges Pulver, vielleicht unter vorübergehender Bildung von Silberhyperoxyd. I. $2\,(2NH^3,Ag.O.NO^2) + H^2O^2 = 2NH^4.O.NO^2 + 2NH^3 + Ag^2O^2$ u. II. $Ag^2O^2 + 2H^2O^2 = Ag^2 + 2H^2O + 2O^2$. WELTZIEN (*Ann. Pharm.* 138, 129, *J. B.* 1866, 108).

			C. G. MITSCHERLICH.	KANE.	MARIGNAC.
4 NH^3	68	16,67	18,0		
Ag^2O	232	56,86	55,0	56,35	56,76
N^2O^5	108	26,47	26,4		
$4NH^3,Ag^2O,N^2O^5$	408	100,00	99,4		

b. $6NH^3,Ag^2O,N^2O^5$. — Trocknes salpeters. Silberoxyd absorbirt das Ammoniakgas rasch unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich durch Aufnahme von 29,55 Proc. Ammoniak (Rechn. 30) in eine weiße zusammenhängende Masse. Diese entwickelt bei stärkerem Erhitzen ihr Ammoniak. Sie löst sich vollständig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 153).

Silber und Kalium.

A. *Silber-Kalium.* — Kalium wirkt rasch auf erhitztes Silber; Wasser zieht Kali aus der Verbindung und läßt das Silber zurück. H. DAVY. — Durch Glühen des Silbers mit Weinstein erhielt SERULLAS kein Silberkalium.

B. *Silberoxyd-Kali.* — Kalihydrat, 10 Minuten lang im Silbertiegel geschmolzen, färbt sich gelblich und setzt, nach dem Abkühlen in Wasser gelöst, ein schwar-

zes Gemenge von Silber und Silberoxyd ab; die Lösung hält kein Silber. Chodnew (*J. pr. Chem.* 28, 222).

C. *Kohlensaures Silberoxyd-Kali.* — Kohlens. Silberoxyd (auch Chlorsilber, nur sparsamer) löst sich ein wenig in kaltem wässrigem kohlens. Kali. Die Lösung giebt beim Erwärmen einen Niederschlag, durch organische Materie des Filters geschwärzt. Wittstein (*Rep.* 81, 145).

D. *Schwefelsilberkalium.* — Wie Schwefelkupferkalium (III, 673, F, d) unter Anwendung von salpeters. Silberoxyd und einem Silberbogen zu erhalten. Schöne Säulen, welche sich allmählich durch die zugeführte Salpetersäure zersetzen, so daß sich schwefels. Kali und oktaedrisches Schwefelsilber erzeugt. Becquerel.

E. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Kali.* — Sättigt man wässriges unterschwefligs. Natron mit Chlorsilber und fügt hierzu conc. ätzendes, kohlens., schwefels. oder salpeters. Kali, so fällt dieses Salz in kleinen perlglänzenden Schuppen nieder, die sehr süß schmecken, vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Schwärzung schmelzen und Silber mit Salzmasse umgeben liefern, und welche wenig in Wasser löslich sind. Herschel.

F. *Schwefligsaures Silberoxyd-Kali.* — Das schwefligs. Silberoxyd ist in wässrigem schwefligs. Kali löslich.

G. *Schwefelsaures Silberoxyd-Kali.* — Schwefels. Kali, mit schwefels. Silberoxyd zusammengeschmolzen, erstarrt zu einer Krystallmasse. H. Rose (*Pogg.* 52, 463).

H. *Jodsilberkalium.* — Jodsilber löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heißem wässrigem Jodkalium und wird durch Wasser und Weingeist aus diesen Lösungen gefällt. — a. AgJ,KJ. — Krystallisirt aus der völlig mit Jodsilber gesättigten sehr conc. Jodkaliumlösung beim Erkalten in weißen Nadeln (a, α). Ihre Lösung in heißem Weingeist liefert beim Erkalten weiße Nadeln, die beim Trocknen gelb und im Lichte blau werden (a, β). Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 377). Sättigt man Kalilauge mit Jod, dampft ab und schmelzt im Silbertiegel, so löst sich viel Silber auf; die Lösung der Masse in wenig Wasser setzt bei größerer Verdünnung Jodsilber ab. Anthon (*Repert.* 43, 174). — b. AgJ,2KJ. — Conc. Jodkaliumlösung, in der Hitze theilweise mit Jodsilber gesättigt, gesteht beim Erkalten zur weißen Krystallmasse, die beim Erwärmen wieder flüssig wird. Boullay.

a.			Boullay. α	Boullay. β	b. Gepreßt und getrocknet.			Boullay.
AgJ	235	58,6	58,26	59,2	AgJ	235	41,45	38,83
KJ	166	41,5			2 KJ	332	58,55	
AgJ,KJ	401	100,0			AgJ,2KJ	567	100,00	

I. *Chlorsilberkalium.* — Wie Chlorsilber-Salmiak. — Oktaeder und Tetraeder. Becquerel. — Chlorsilber verhält sich gegen Chlorkalium ähnlich wie gegen Chlornatrium (III, 968). Wetzlar.

K. *Chlorsaures Silberoxyd-Kali.* — Gleiche Atome von wässrigem chlors. Kali und Fluorsilber im zugeschmolzenen Rohr auf 100^0 erhitzt scheiden schwarzes Silber ab. Beim Erkalten erscheinen prismatische, etwas opake Nadeln von chlors. Kali, daneben große dicke ganz durchsichtige Krystalle des Doppelsalzes. Chlorsilber bildet sich selbst über 200^0 nicht. Pfaundler (*Wien. Akad. Ber.* 46 (2), 266).

			Pfaundler.
Ag	108	34,39	35,02
K	39	12,42	12,80
2 Cl	71	22,61	
6 O	96	30,57	
$Ag.O.ClO^5,K.O.ClO^5$	314	100,00	

L. *Salpetrigsaures Silberoxyd-Kali.* — 1. Man setzt salpetrigs. Kali im Ueberschuß zu Silbersalpeterlösung und läßt neben Vitriolöl oder bei 30 bis 40° verdunsten. Aus sehr conc. Lösungen fällt das Salz sogleich nieder. FISCHER. LANG. — 2. Krystallisirt aus einer mit gepreßtem salpetrigs. Silberoxyd bei 60 bis 70° gesättigten conc. Lösung von salpetrigs. Kali bei Lichtabschluß und bei dem Verdunsten bei mäßiger Temperatur. HAMPE (*Ann. Pharm.* 125, 352; *J. B.* 1863, 164). — Schöne große, HAMPE, gelbliche rhombische Tafeln mit der geraden Abstumpfung der spitzen Ecken und mehreren anderen Randflächen, die theils Domen theils Oktaeder sind; in einem der Prismen ist die Neigung 53°. Oder in anderer Form mit einem vorherrschenden Prisma von 53°. FISCHER. Etwas heller als das Quecksilberdoppelsalz (III, 856), salpeterähnlich, LANG. Luftbeständig; zerfällt schon bei gelinder Wärme theilweise in die beiden einfachen Salze, bei stärkerer Hitze wird das Silbersalz weiter zersetzt. FISCHER. LANG. Wasser zieht das Kalisalz aus und läßt das Silbersalz. FISCHER. HAMPE. Löst sich vollständig in wenig Wasser und wird durch mehr Wasser zersetzt. Löst sich unverändert in einer Lösung von salpetrigs. Kali, nicht in Weingeist. LANG.

			LANG.	HAMPE.
Ag^2O	232	46,75	46,38	46,65
K^2O	94	18,99	18,57	19,27
2 N^2O^3	152	30,64		
H^2O	18	3,62	3,80	3,88
2Ag.O.NO,2K.O.NO,H^2O	496	100,00		

M. *Salpetersaures Silberoxyd-Kali.* — Salpeters. Silberoxyd krystallisirt nach allen Verhältnissen mit salpeters. Kali zusammen, außer daß bei Anwesenheit von wenig salpeters. Silber (neben Vitriolöl) oft völlig reiner Salpeter anschießt. Bei mehr Silbersalz erhält man Krystalle, vollkommen von der gewöhnlichen Form des salpeters. Kalis, aber mit bedeutendem Silbergehalt. H. ROSE (*Pogg.* 106, 320; *J. B.* 1859, 230).

			H. ROSE.
Ag.O.NO^2	170	35,83	34,85
3 K.O.NO^2	303	64,17	65,07
Ag.O.NO^2,3K.O.NO^2	473	100,00	99,92

Silber und Natrium.

In der äußeren Löthrohrflamme löst Borax sowohl Silberoxyd, wie Silber, und wird beim Erkalten je nach der Menge opalisirend oder milchweiß; in der inneren Flamme wird er durch Reduction des Silbers grau. BERZELIUS.

Mit Phosphorsalz giebt sowohl das Silberoxyd, als das Metall in der äußeren Flamme ein gelbliches, bei größerem Silbergehalt opalisirendes, bei durchfallendem Tageslichte gelbliches, bei durchfallendem Kerzenlichte röthliches Glas. In der inneren Flamme wird es durch Reduction grau. BERZELIUS.

A. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron.* — a. $Ag^2.O^2.S^2O$, $Na^2.O^2.S^2O,H^2O$. — 1. Die Lösung des Chlorsilbers in unterschwefligs. Natron (vergl. b), nach der Abscheidung von b erkältet, liefert kleine harte,

stark glänzende, platte 6-seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft; von süßem Geschmack, beim Erhitzen unter Schmelzung sich schwärzend und Schwefelsilber liefernd, wenig in Wasser löslich. HERSCHEL. — 2. Man fügt zu wässrigem unterschwefligs. Natron so lange neutrale salpeters. Silberlösung, als sich ein Niederschlag bildet. Der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallisch, bräunt sich etwas beim Waschen und erscheint nach dem Trocknen als ein schmutzig weißes Krystallpulver. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, auch an der Luft und löst sich dann nicht mehr völlig in unterschwefligs. Natron. Im unzersetzten Zustande löst er sich in unterschwefligs. Natron völlig zu Salz b, auch in Ammoniak leicht, aber schwierig in Wasser. LENZ.

b. $Ag^2.O^2.S^2O,2Na^2.O^2.S^2O,2H^2O$. — 1. Man verdunstet die Lösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschwefligs. Natron zum Krystallisiren. Den Krystallen ist viel Schwefelsilber beigemengt. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1, 398). — 2. Man sättigt conc. unterschwefligs. Natron mit Chlorsilber, welchem freie Säure anhängen darf, so lange, bis durch Absatz eines weißen Pulvers Trübung erfolgt, filtrirt, fällt durch Weingeist, wäscht den blättrigen Niederschlag mit Weingeist, bis das Ablaufende kein Chlor mehr enthält, und trocknet ihn möglichst schnell, ohne alle Erhitzung im Vacuum. LENZ. — 3. Man tropft zu wässrigem unterschwefligs. Natron unter beständigem Umrühren ganz neutrale salpeters. Silberlösung, bis ein bleibender Niederschlag des Salzes a zu entstehen beginnt, filtrirt, fällt durch Weingeist und verfährt wie bei (2). LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 94). — Seidenglänzende büschelförmig vereinigte Blättchen von sehr süßem Geschmack. HERSCHEL. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhält man große Blätter; fällt man das Salz aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, erhitzt bis zur Wiederauflösung und läßt erkalten, so erhält man faserige Nadeln von derselben Natur. LENZ. — Das Salz ist luft- und lichtbeständig. Bei 100° wird es allmählich dunkler, durch Bildung von Schwefelsilber. Auch die wässrige Lösung setzt bei langem Kochen Schwefelsilber ab und wird sauer. Salzsäure wirkt auf die wässrige Lösung in der Kälte langsam und giebt einen schwarzen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber zieht. LENZ. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, HERSCHEL; es löst sich leicht in Ammoniak, auch etwas in Weingeist, besonders in warmem oder wässrigem. LENZ.

	a.		LENZ.
Ag^2O	232	46,03	45,68
Na^2O	62	12,30	12,29
2 S^2O^2	192	38,10	38,20
H^2O	18	3,57	3,83
$Ag^2.O^2.S^2O,Na^2.O^2.S^2O,H^2O$	504	100,00	100,00

	b.		LENZ.
Ag^2O	232	34,12	33,50
2 Na^2O	124	18,24	18,44
3 S^2O^2	288	42,35	43,01
2 H^2O	36	5,29	5,05
$Ag^2.O^2.S^2O,2Na^2.O^2.S^2O,2H^2O$	680	100,00	100,00

B. *Schwefligsaures Silberoxyd-Natron.* — Die gesättigte Lösung von schwefligs. Silberoxyd in gesättigt-schwefligs. Natron scheidet plötzlich und reichlich kleine perlglänzende Nadeln ab; auch etwa noch ungelöstes schwefligs. Silberoxyd verwandelt sich in diese Krystalle. In nicht gesättigter Lösung bilden sich neben Vitriolöl größere Krystalle. Von der fast

silberfreien Mutterlauge läßt sich das Salz nur durch Auspressen trennen, da es durch Wasser zersetzt wird. SVENSSON (*Lund's Univers. Årsskrift.* 1869).

			Svensson (Mittel).
Ag^2O	232	46,95	47,56
Na^2O	62	12,56	12,63
2 SO^2	128	25,92	24,51
4 H^2O	72	14,57	
$AgNa.O^2.SO,2H^2O$	494	100,00	

C. *Unterschwefelsaures Silberoxyd-Natron.* — Aus gleichen Atomen der beiden Salze. — Große gut ausgebildete luftbeständige, neben Vitriolöl verwitternde Krystalle, anscheinend mit denen der einzelnen Salze isomorph und ausgezeichnet spaltbar. KRAUT (*Ann. Pharm.* 118, 96; *J. B.* 1861, 118).

			Kraut (Mittel).
Ag^2O	232	35,47	35,64
Na^2O	62	9,48	9,48
2 S^2O^5	288	44,03	44,33
4 H^2O	72	14,02	
$AgNa.O^2.S^2O^4,2H^2O$	654	100,00	

D. *Chlorsilbernatrium.* — 1. Schmelzendes Kochsalz löst Chlorsilber auf; das Gemisch erstarrt bei dunkler Glühhitze zu einem durchsichtigen, schwach gefärbten Glase von salzigem, nicht metallischem Geschmack, welches sich im Lichte violett färbt und durch Wasser zersetzt wird. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 261). S. auch Bildung des Chlorsilbers (III, 941). — 2. Durch Sättigung einer kochenden conc. Kochsalzlösung mit gefälltem Chlorsilber erhält man eine Lösung, aus welcher beim Erkalten Chlorsilbernatrium mit etwas freiem Chlornatrium gemengt anschießt. Eine verdünntere Kochsalzlösung nimmt zwar beim Kochen ebenfalls Chlorsilber auf, läßt es aber beim Erkalten als solches fallen. — Würfel, von denen des Kochsalzes nicht zu unterscheiden, welche sich nicht im Lichte schwärzen. — Zerfällt unter Wasser in Chlorsilber und in Kochsalz; bildet mit fast gesättigter Kochsalzlösung eine Lösung, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt, welche aber weder durch Eisenvitriol, noch durch Kali niedergeschlagen wird. WETZLAR (*Schw.* 51, 371; 53, 97). — 3. BECQUEREL erhielt die Verbindung wie Chlorsilber-Salmiak (III, 963) in Tetraedern.

E. *Schwefligsaures Natron mit Chlorsilber?* — Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich reichlich in wässrigem schwefligs. Natron, welche Lösung sich beim Erwärmen durch Ausscheidung von schwefels. Silberoxyd stark trübt. Neben Schwefelsäure setzt sie bei einer gewissen Concentration wenig pulvriges Chlorsilbernatrium ab und außerdem große, blasse, in Wasser lösliche Prismen, welche nach einigen Analysen $AgCl, 3Na^2.O.SO, 21H^2O$ sind. Bisweilen erhält man neben dem pulvrigen Salz Prismen von gesättigt-schwefligs. Natron, während die höchst conc. Mutterlauge fortwährend reichlich Chlorsilber gelöst hält. SVENSSON.

F. *Salpetrigsaures Silberoxyd-Natron.* — Wie das Kalidoppelsalz. FISCHER.

G. *Salpetersaures Silberoxyd-Natron.* — Aus der gemischten Lösung der beiden Salze scheiden sich bei überschüssigem salpeters. Silberoxyd zuerst rhombische Krystalle des letzteren, dann rhomboedrische des gemischten Salzes mit 2 bis 4,2 At. Natronsalpeter auf 1 Silbersalpeter. H.

Rose (*Pogg.* 102, 436; *J. B.* 1857, 255). Hält die Lösung zugleich salpeters. Quecksilberoxydul, so erhält man neben Schwefelsäure viel größere Rhomboeder, die Natron und Silber, aber kein Quecksilber halten. Ein Krystall von 2,111 g Gewicht hielt 16,01 Proc. Silber, 83,47 Natronsalpeter (Rechn. für $Ag.O.NO^5, 10Na.O.NO^5 = 16,67$ u. 83,33). H. Rose (*Pogg.* 106, 321; *J. B.* 1859, 230).

Silber und Barium.

A. *Silber-Barium.* — a. Clarke (*Gilb.* 62, 373) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Silber und Baryt eine grauweiße, sehr glänzende, harte und sehr dehnbare Legirung, die an der Luft nach einiger Zeit zu Pulver verfiel. — b. Lampadius (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weißglühen von 4 Th. Silber mit 4 Baryt und 1 Kohlenpulver ein Metall, welches an der Luft zu Baryt und Silberoxyd zerfiel.

B. *Chlorsilberbarium.* — Wie Chlorsilber-Salmiak (III, 963). — Oktaeder und Tetraeder. Becquerel.

C. *Salpetrigsaurer Silberoxyd-Baryt.* — Wie das Kalidoppelsalz. Fischer.

Silber und Strontium.

Unterschwefligsaurer Silberoxyd-Strontian. — Chlorsilber, mit wässrigem unterschwefligs. Strontian übergossen, verwandelt sich in ein weißes Pulver, sehr wenig in überschüssigem unterschwefligs. Strontian, aber leicht in Ammoniak zu einer äusserst süßen Flüssigkeit löslich. Herschel.

Silber und Calcium.

A. *Unterschwefligsaurer Silberoxyd-Kalk.* — a. Wässriges unterschwefligsaures Natron, mit Chlorsilber gesättigt, giebt beim Schütteln mit viel Weingeist einen weißen Niederschlag, welcher mit Weingeist gewaschen wird, bis alles Chlornatrium entzogen ist, dann ausgepreßt und im Vacuum getrocknet. — Weiß, sehr süß, durch gelindes Erhitzen zersetzbar; leicht in Wasser löslich, bis auf einen Rückstand, von der Zersetzung während des Trocknens herrührend. Herschel.

b. Fügt man zu der mit Chlorsilber gesättigten Lösung des unterschwefligs. Natrons noch mehr Chlorsilber, so verwandelt sich dieses sogleich in ein weißes voluminöses Krystallmehl. Aus dem Waschwasser scheiden sich bei geringem Abdampfen stark geschobene Tafeln des Salzes. — Diese zersetzen sich etwas beim Aufbewahren, lösen sich sehr wenig in Wasser und reichlich in Ammoniak zu einer sehr süßen Flüssigkeit. Herschel.

B. *Chlorsilbercalcium.* — Das Chlorsilber löst sich in conc. Chlorcalciumlösung. Wetzlar.

Ueber *Silbermagnesium* s. Parkinson (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

Silber und Aluminium.

Aluminium schlägt aus verdünnten schwach sauren Lösungen von salpeters. Silberoxyd beim Kochen alles Silber in Krystallblättern nieder. Hirzel (a. unten a. O.). Da schwach saure Kupferlösungen durch Aluminium nicht gefällt werden, so schlägt Hirzel (*Dingl.* 147, 314; *J. B.* 1858, 138) Aluminium zur Darstellung von reinem Silber vor. Nach König (*Dingl.* 148, 55) ist das Verfahren nicht zu empfehlen, u. a. weil Aluminium, selbst in der Kälte, aus salpeters. Kupferoxyd allmählich Kupfer abscheidet.

A. *Silberaluminium.* — Durch wenig Silber wird das Aluminium glänzender und härter, bleibt aber noch hämmerbar. Die Legirung von 97 Aluminium und 3 Silber ist schön weiß und wird durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; die aus gleichen Th. der beiden Metalle bestehende hat die Härte der Bronze. DEBRAY (*Compt. rend.* 43, 925; *J. B.* 1856, 343). Die Legirung von 100 Th. Aluminium auf 5 Silber läßt sich noch wie reines Aluminium bearbeiten, ist aber härter und politurfähiger, die aus 100 Silber und 5 Aluminium ist ohne sonst von dem Silber abzuweichen, fast so hart wie die gewöhnliche Silbermünzlegirung. C. u. A. TISSIER (*Compt. rend.* 43, 885; *J. B.* 1856, 342). — Wird in geschmolzenes Aluminium Schwefelsilber gebracht, so bilden sich unter Verbrennung des meisten Schwefels Silberaluminium und eine etwas Schwefelaluminium haltende Schlacke. TISSIER (*Compt. rend.* 52, 931; *J. B.* 1861, 199). — Durch Zusammenschmelzen von kupferfreiem und nur wenig Eisen und Silicium haltendem Aluminium mit Silber in den Aequivalentverhältnissen erhielt HIRZEL (*Programm der Handelslehranst. zu Leipzig*, 1858; *J. B.* 1858, 137) folgende Verbindungen: a. Ag^4Al. — Rein silberweiß, sehr hämmerbar und geschmeidig, an der Luft sich verändernd, von 9,376 spec. Gew. — b. Ag^2Al. — Silberweiß, wenig porös, an der Luft rasch anlaufend, von 8,744 spec. Gew. — c. AgAl. — Sehr porös, silberweiß, an der Luft bald grau werdend, von 6,733 spec. Gew.

B. *Schwefelsaures Thonerde-Silberoxyd.* $Ag^2.O^2.SO^2,Al^2.O^6.(SO^2)^3$, $24H^2O$. — Man erhitzt in verschlossenen Röhren schwefels. Silberoxyd mit schwefels. Thonerde und etwas Wasser im Oelbade, bis das schwefels. Silberoxyd gelöst ist. Beim Erkalten bilden sich Oktaeder von Silberalaun, die durch Wasser zersetzt werden. CHURCH u. NORTHCOTE (*Chem. News* 9, 155; *J. B.* 1864, 286).

Silber und Silicium.

A. *Siliciumsilber.* — Das Silber giebt mit Silicium vor dem Löthrohr ein geschmeidiges Gemisch, welches beim Auflösen in Säure etwas Kieselsäure läßt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220). — Silber mit 3 Proc. Silicium unter Kryolith zusammengeschmolzen, liefert einen fast silberweißen Regulus, der beim Hämmern Kantenrisse erhält; 10 Proc. Silicium bilden eine spröde krystallische, schmutzigfarbene Legirung; 20 Proc. eine graue, spröde und blättrige. Beim Cupelliren liefern diese Legirungen reines Silber. WINKLER (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 777).

B. *Kohlenstoffsiliciumsilber.* — Silber mit Kieselsäure und Kienruß dem Essenfeuer ausgesetzt, nimmt etwas Silicium und Kohlenstoff auf. STROMEYER.

C. *Fluorsiliciumsilber.* — Die bis zur Syrupdicke abgedampfte Lösung des Silberoxyds in Kieselflußsäure giebt körnige, an der Luft zerfließende Krystalle. BERZELIUS. Es sind anscheinend ziemlich flache quadratische oder rectanguläre Oktaeder, welche schon unter 100° schmelzen, aber ihren Wassergehalt nur unter gleichzeitiger Zersetzung verlieren. MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 15, 221; *J. B.* 1859, 108). Ammoniak fällt aus der Lösung ein hellgelbes *basisches Salz*, das durch überschüssiges Ammoniak zu *kieselsaurem Silberoxyd* wird. BERZELIUS.

			Marignac.
2 Ag	216	50,24	51,13
Si	28	6,51	6,17
6 F	114	26,51	
4 H^2O	72	16,74	
$2AgF,SiF^4,4H^2O$	430	100,00	

Das Silberoxyd ertheilt den Glasflüssen eine gelbe Farbe.

Silber und Titan.

Fluortitansilber. — Krystallisirbar, aber sehr zerfließlich. Marignac.

Silber und Tantal.

Tantalsaures Silberoxyd. — Aus salpeters. Silberoxyd und tantals. Natron. — Weißer Niederschlag, lufttrocken gelblich, beim Erwärmen dunkler gelb, braun, bei 100° schwarz werdend. Das bei 100° getrocknete Salz verliert beim Glühen noch 2,1 bis 2,3 Proc. an Gewicht. Wasserstoff reducirt aus dem geglühten, noch schwarzen Salze das Silberoxyd, nicht aber die Tantalsäure. — Löst sich vollständig in Ammoniak. Salpetersäure löst das Silberoxyd und scheidet den größten Theil der Tantalsäure flockig aus. Beim Kochen des Gemenges von salpeters. Silberoxyd und tantals. Natron wird der Niederschlag gelblich, dann braun und löst sich nicht mehr in Ammoniak. H. Rose (*Pogg.* 102, 64).

	Geglüht.		H. Rose.
4 Ag^2O	928	41,17	40,54
3 Ta^2O^5	1326	58,83	59,31
$4Ag^2O,3Ta^2O^5$	2254	100,00	99,85

Silber und Wolfram.

A. *Wolframsilber.* — Blaßbraunes, etwas schwammiges und etwas streckbares Gemisch. De Luyart. — Es gelingt nicht reducirtes Wolfram mit Silber zu legiren. Bernoulli (*Pogg.* 111, 573; *J. B.* 1860, 153).

B. *Wolframsaures Silberoxydul.* — Wird wie molybdäns. Silberoxydul (III, 973) dargestellt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das in Wasser vertheilte weiße Oxydsalz c durch Wasserstoff zu Oxydulsalz reducirt. — Schwarzes, krystallisch schimmerndes Pulver, in welchem unter dem Mikroskop Krystalle mit anscheinend rhombischen Flächen erkennbar sind. — Salpetersäure scheidet gelbe Wolframsäure aus und löst das Silber, Kalilauge zieht die Säure aus, unter Abscheidung von schwarzem Silberoxydul. Wöhler u. Rautenberg (*Ann. Pharm.* 114, 120; *J. B.* 1860, 200).

			Rautenberg (Mittel).
Ag^4O	448	49,12	48,96
2 WO^3	464	50,88	49,60
$Ag^4O,2WO^3$	912	100,00	98,56

C. *Wolframsaures Silberoxyd.* — a. *Neutrales.* — Aus neutralem wolframs. Natron durch salpeters. Silberoxyd. — Amorpher, weißer, ins Gelbliche ziehender Niederschlag, völlig auswaschbar ohne ein milchiges Filtrat zu liefern. Wird am besten bei Abschluß des Tageslichts dargestellt und bei 110 bis 120° getrocknet. Nicht hygroskopisch. Schmilzt noch weit unter Rothgluth zu einer dunkelhyazinthrothen Flüssigkeit, welche sehr krystallisch erstarrt. Beim Schmelzen scheidet sich ein unmeßbar dünnes irisirendes Häutchen von metallischem Silber auf der Oberfläche aus, wahrscheinlich durch Einwirkung kaum zu vermeidender Spuren von organischer Substanz. Leicht durch heiße Kochsalzlösung oder durch Salpetersäure zersetzbar. ZETTNOW (*Pogg.* 130, 30; *J. B.* 1867, 220). — b. *Saures.* — Aus salpetersaurer Silberlösung fällen zweifach wolframs. Alkalien ein wasserfreies weißes Pulver. Dieses wird bei schwachem Erhitzen braun, bei stärkerem graubraun, bei starkem Rothglühen zu einer zusammengebackenen metallglänzenden Masse. In ungeglühtem Zustande löst es sich nicht in Wasser, fast gar nicht in Phosphorsäure und Essigsäure, leichter in Ammoniak und Kali, und mit bräunlicher Farbe in Oxalsäure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 347).

a			ZETTNOW (Mittel).	b			ANTHON.
Ag^2O	232	50	50,02	Ag^2O	232	33,33	31
WO^3	232	50		2 WO^3	464	66,67	69
$Ag^2.O^2.WO^2$	464	100		$Ag^2O,2WO^3$	696	100,00	100

D. *Metawolframsaures Silberoxyd.* — Man vermischt die kochend heißen Lösungen von metawolframs. Natron und salpeters. Silberoxyd zu gleichen At., unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure, filtrirt wenn nöthig vom gefällten wolframs. Silberoxyd und läßt krystallisiren, was trotz der Schwerlöslichkeit des Salzes nur langsam vor sich geht. — Dichte, wachsglänzende Krusten, aus zusammenhängenden mikroskopischen Oktaedern bestehend. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 318; *J. B.* 1861, 222).

			SCHEIBLER.
Ag^2O	232	19,11	18,51
4 WO^3	928	76,44	76,12
3 H^2O	54	4,45	5,08
$Ag^2O,4WO^3,3H^2O$	1214	100,00	99,71

E. *Dreifach Schwefelwolframsilber.* — $Ag^2.S^2.WS^2$. — Dunkelbrauner Niederschlag, der bald schwarz wird und bei der Destillation Schwefel entwickelt unter Hinterlassung eines bleigrauen Rückstandes. BERZELIUS.

F. *Wolframsaures Silberoxyd-Ammoniak.* $4NH^3,Ag^2O,WO^3$. — Durch Verdunsten der Lösung von C, *a* in Ammoniak neben Aetzkalk und Salmiak. WIDMANN (*Bull. soc. chim.* [2] 20, 64; *Chem. Centr.* 1873, 594).

G. *Metawolframsaurer Silberoxyd-Baryt.* — Krystallisirt beim Vermischen heißer Lösungen von metawolframs. Baryt und salpeters. Silberoxyd in seidenglänzenden Büscheln von kurzen Prismen mit schiefer Endfläche. SCHEIBLER.

H. *Kieseldeciwolframsaures Silberoxyd.* *Silicodécitungstate quadriargentique.* — Man fällt das wässrige Ammoniaksalz durch überschüssiges salpeters. Silberoxyd. — Schwach gelblicher Niederschlag. Wird bei 100° blaßgelb; verliert schon unter Rothgluth sein Krystallwasser und wird schwarzviolett; bei Rothgluth wird er zuerst grauviolett, dann rein gelb ohne namhaften Gewichtsverlust. Erst bei lebhafter Rothglühhitze färbt

sich das Salz grau unter theilweiser Zersetzung des Silberoxyds. — Nicht merklich in kaltem Wasser löslich, doch wird das Waschwasser immer opalisirend, klärt sich aber beim Sieden. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 65; *J. B.* 1864, 232).

			MARIGNAC (Mittel).
4 Ag^2O	928	27,60	27,93
SiO^2	60	1,78	1,76
10 WO^3	2320	69,01	69,12
3 H^2O	54	1,61	1,72
$4Ag^2O,SiO^2,10WO^3,3H^2O$	3362	100,00	100,53

I. *Kieselwolframsaures Silberoxyd.* — *Silicotungstate biargentique.* — Man löst kohlens. Silberoxyd in der verdünnten Säure oder fügt diese zu wässrigem salpeters. Silberoxyd. — Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in verdünnter Salpetersäure. Hängt sich beim Erkalten als Kruste an die Gefäßwände und bildet auf der Oberfläche eine krystallische Haut, die aus fast rectangulären Körnern zu bestehen scheint. Verdünnte Salzsäure scheidet Chlorsilber ab, das Filtrat liefert beim Eindampfen und Glühen Kieselwolframsäure. MARIGNAC.

			MARIGNAC.
2 Ag^2O	464	13,37	12,93
SiO^2	60	} 81,96	82,40
12 WO^3	2784		
5 H^2O	90	2,60	
4 H^2O	72	2,07	1,85
$2Ag^2O,2H^2O,SiO^2,12WO^3,7H^2O$	3470	100,00	

Die Säure ist 8-basisch und hält bei 100° 4 At. Wasser zurück. MARIGNAC.

Silber und Molybdän.

A. *Molybdänsilber.* — 1 Th. Silber bildet mit 2 Molybdän ein graues, körniges, sprödes Gemisch.

B. *Molybdänsaures Silberoxydul.* — 1. Das neutrale molybdänsaure Silberoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoff theilweise zu amorphem Oxydulsalz. — 2. Man löst das Oxydsalz in mäßig starkem Ammoniak bis zur Sättigung und leitet durch ein enges Rohr Wasserstoff in die Lösung. Die Reduction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Flüssigkeit sich bräunt; viel rascher erfolgt sie bei 90°, wo das Oxydulsalz vollständig und krystallisch ausfällt. Darüber bildet sich leicht Oxydsalz und Metall. Die schönsten Krystalle zeigen sich an der Mündung des Glasrohrs. — Nach (2) schweres, schwarzes, stark glänzendes Krystallpulver aus scharf ausgebildeten Reguläroktaedern bestehend. — Salpetersäure löst unter Stickoxydentwicklung, Kalilauge löst die Molybdänsäure und läßt schwarzes Silberoxydul. Verdünntes Ammoniak zersetzt nicht. WÖHLER u. RAUTENBERG (*Ann. Pharm.* 114, 119; *J. B.* 1860, 200).

			RAUTENBERG (Mittel).
4 Ag	432	58,70	59,05
2 Mo	192	26,09	25,41
7 O	112	15,21	
$Ag^4O,2MoO^3$	736	100,00	

C. *Molybdänsaures Silberoxyd.* — Molybdänsäure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen flockigen Niederschlag. SCHEELE. Der Niederschlag löst sich wenig in Salpetersäure. H. ROSE (*Pogg.* 40, 400). — a. *Neutrales.* — 1. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit neutralem molybdäns. Kali einen etwas gelbweißen flockigen Niederschlag, der am Lichte dunkler wird. Etwas in Wasser löslich, wenig löslicher in salpetersäurehaltigem. RICHTER. SVANBERG u. STRUVE. — 2. Man verdampft eine stark ammoniakalische Lösung von Molydänsäure mit salpeters. Silberoxyd und erhält farblose stark lichtbrechende Reguläroktaeder, frei von Ammoniak. DEBRAY (*Compt. rend.* 66, 735; *J. B.* 1868, 221). — b. *Saures.* — Dreifach-molybdäns. Kali durch salpeters. Silberoxyd gefällt, liefert einen gelbweißen, flockigen, wasserfreien Niederschlag, etwas in Wasser löslich und von etwas veränderlicher Zusammensetzung. SVANBERG u. STRUVE (*Sv. Vet. Akad. Handlingar* 1848, 45; *J. B.* 1847 u. 1848, 412).

a. Bei 100°.			SVANBERG u. STRUVE. (1)	DEBRAY. (2)	b.			SVANBERG u. STRUVE.
Ag^2O	232	61,7	61,93	61,71	$2Ag^2O$	464	39,19	39,75 b. 41,14
MoO^3	144	38,3		38,29	$5MoO^3$	720	60,81	
$Ag^2.O^2.MoO^2$	376	100,0		100,00	$2Ag^2O,5MoO^3$	7184	100,00	

D. *Phosphormolybdänsaures Silberoxyd.* — a. $7Ag^2O,P^2O^5,20MoO^3,24H^2O$. — Die Phosphormolybdänsäure fällt neutrale Silbersalpeterlösung. Der Niederschlag verwandelt sich bald in mikroskopische Krystalle. — b. $2Ag^2O,P^2O^5,20MoO^3.7H^2O$. — Die Lösung von a in verdünnter Salpetersäure liefert beim Einengen kleine glänzende gelbe Krystalle. — c. $6Ag^2O,2P^2O^5,10MoO^3,14H^2O$. — Bei Einwirkung von Alkalien auf a oder b. Farblos, perlglänzend, leicht löslich und leicht krystallisirbar. Säuren verwandeln wieder in a oder b. DEBRAY (*Compt. rend.* 66, 705; *J. B.* 1868, 224).

E. *Dreifach-Schwefelmolybdänsilber.* — $Ag^2.S^2.MoS^2$. — Schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen durch den Strich bleigrau und glänzend wird. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 277).

F. *Vierfach-Schwefelmolybdänsilber.* — Ag^2S,MoS^4. — Tief dunkelbrauner, nach dem Sammeln schwarzer Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 288).

G. *Molybdänsaures Silberoxyd-Ammoniak.* — $4NH^3,Ag^2O,MoO^3$. — Wie die entsprechende wolframs. Verbindung (III, 972) zu erhalten. WIDMANN.

Silber und Vanadin.

Vanadinsaures Silberoxyd. — a. *Orthovanadinsaures.* — Man mischt eine frisch bereitete Lösung des Natronsalzes mit vollständig neutralem salpeters. Silberoxyd. Bei der geringsten Menge freier Säure bildet sich ein Gemenge von a und b, daher man die Silberlösung zuerst mit kohlens. Natron versetzt, dann filtrirt. Tief orangerother Niederschlag, leicht in Ammoniak und Salpetersäure löslich. — b. *Pyrovanadinsaures.* — Wird aus dem entsprechenden Natronsalz ganz wie a dargestellt. Schwerer hellgelber Niederschlag, dem gelben orthophosphors. Silberoxyd sehr ähnlich. ROSCOE (*Proc. Roy. Soc.* 18, 316; *J. B.* 1870, 372).

	a.		ROSCOE (Mittel).		b.		ROSCOE.
3 Ag	324	73,75	73,88	4 Ag	432	66,81	66,45
V	51,3	11,67	11,77	2 V	102,6	15,87	15,99
4 O	64	14,58		7 O	112	17,32	
$Ag^3.O^3.VO$	439,3	100,00		$Ag^4.O^4.V^2O^3$	646,6	100,00	

c. *Einfach.* (*Metavanadinsaures?*) — Salpeters. Silberoxyd, durch einfach-vanadins. Ammoniumoxyd zersetzt, liefert einen weißen oder blaßgelben Niederschlag. — Wird durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt; auch wenn man Chlorwasserstoffgas über das glühende Salz leitet, bleibt dem Chlorsilber Vanadinsäure beigemischt. Löst sich in Salpetersäure und in verdünntem Ammoniak, und wird aus letzterer Lösung durch conc. Ammoniak wieder mit gelber Farbe gefällt. Berzelius. — d. *Zweifach.* (*Metavanadinsaures mit Anhydrid?*) — Morgenroth, schmilzt vor dem Glühen und krystallisirt dann beim Erkalten. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure und sehr verdünntem Ammoniak. Letztere Lösung ist blaßgelb und läßt bei freiwilligem Verdunsten Krystalle eines ammoniakalischen Doppelsalzes. Berzelius.

Silber und Chrom.

A. *Chromsaures Silberoxydul.* — Schwarzes Pulver, welches wie molybdäns. Silberoxyd (III, 973) schon bei gewöhnlicher Temp. aus dem Oxydsalze durch Wasser gebildet wird, aber stets Metall beigemengt hält. Wird schon unter 50° durch Wasserstoff vollständig zu Metall reducirt. Conc. Salpetersäure färbt sogleich roth und löst dann, verdünnte Säuren lösen mit grüner Farbe, indem das Silberoxydul die Chromsäure reducirt. Wöhler u. Rautenberg.

B. *Chromsaures Silberoxyd.* — 1. Bleibt beim Auskochen des dichroms. Silberoxyds mit Wasser als eine im durchfallenden Lichte dunkelgrüne Krystallmasse, welche ein rothes Pulver giebt. Warington. — 2. Die Lösung des dichroms. Silberoxyds in wässrigem Ammoniak bedeckt sich bei freiwilligem Verdunsten mit einer dunkelgrünen metallglänzenden Rinde dieses Salzes, welche das Licht mit rother Farbe durchfallen läßt und ein rothes Pulver giebt. Warington (*Phil. Mag. J.* 11, 489; *Ann. Pharm.* 27, 12; *J. pr. Chem.* 12, 338). — 3. Aus neutralem chroms. Kali und salpeters. Silberoxyd erhält man das Salz von sehr verschiedenem Aussehen: als dunkelbraunrothen, sich leicht absetzenden und leicht auswaschbaren Niederschlag, wenn man die verdünnte Lösung des chromsauren Kalis in die conc. Silberlösung (Anal. 3, a) tropft; als voluminösen orangerothen Niederschlag, welcher hartnäckig Kali zurückhält, wenn man umgekehrt verfährt (Anal. 3, *b*). Beide Niederschläge färben sich am Lichte nicht dunkler, der erstere jedoch dann, wenn er noch nicht völlig ausgewaschen ist. Freese (*Pogg.* 140, 77; *J. B.* 1869, 268). — 4. Man kocht Silberoxyd mehrere Tage mit gelbem oder rothem chroms. Kali. Freese. Das gelbe chroms. Kali wird durch Eintragen von Silberoxyd alkalisch reagirend, doch entzieht selbst ein großer Ueberschuß von Silberoxyd nicht alle Säure, außer wenn es in Ammoniak gelöst ist. Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 351). — Nach (1) und (2) Schuppen, Blättchen oder feine Nadeln (auch Hayes erhielt Nadeln) von brauner, gelbbrauner und graugrüner Farbe, im durchfallenden Lichte dunkelroth, Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 355); nach (3) tief purpurrothe, feinkrystallische Masse, die am Lichte dunkler wird, Vauquelin; nach (4) grauschwarzes, krystallisches Pulver, bei Anwendung von dichroms. Kali kirschrothes Pulver, aus einem Haufwerk von feinen Nadeln bestehend. Freese. — Schmilzt in der äußeren Löthrohrflamme zu einer metallglänzenden Kugel, deren Pulver noch purpurn ist; in der inneren wird es zu Chromoxyd und Silber reducirt. Vauquelin. — Wird durch Salzsäure, wässrige salzs. oder schwefels. Salze zersetzt, Hayes; Kalilauge zieht alle Chromsäure aus. Freese. Löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammoniak und

chroms. Alkalien. Unter Wasser wirken mehrere Metalle nach längerer Zeit reducirend auf das chroms. Silberoxyd. Kadmium scheidet daraus reines Silber ab, Zink schwarzbraunes dendritisches, mit Chrom [?] gemengtes Silber, Zinn, Blei und Eisen braunes, schwammiges Pulver, außer Silber wohl chroms. Oxyd haltend, Arsen ein durch Chromoxyd mehr grün gefärbtes Pulver; Kupfer und Quecksilber wirken sehr schwach, Antimon und Wismuth gar nicht. Im Falle der Zersetzung färbt sich das Wasser durch Chromsäure gelb. Fischer (*Pogg.* 8, 488).

			Warington. (1)	Oder:			Freese. (3)a.	Freese. (3)b.	Freese. (4).	Freese. (3).
Ag^2O	232	69,84	68,57	2 Ag	216	65,02	64,83	64,81	68,00	65,00
CrO^3	100,2	30,16	30,76	Cr	52,2	15,71	15,82	15,87	14,10	15,83
$Ag^2.O^2.CrO^2$	332,2	100,00	99,33	4 O	64	19,27				
				$Ag^2.O^2.CrO^2$	332,2	100,00				

C. *Dichromsaures Silberoxyd.* — 1. Eine Silberplatte bedeckt sich in einer wässrigen Mischung von 3 Th. chroms. oder dichroms. Kali mit 3 bis 4 Th. Vitriolöl mit scharlachrothen Krystallen. Dabei wird ein Theil der Chromsäure zu Oxyd reducirt. Warington. Wärme beschleunigt die Bildung der Krystalle außerordentlich. Zeller (*Repert.* 71, 250). — 2. Man fällt salpeters. Silberoxyd durch dichroms. Kali. Warington wendet saure Silberlösung an, Zeller kocht einige Zeit und filtrirt heiß. Tropft man verdünntes dichroms. Kali in conc. salpeters. Silberoxyd, so fällt das Salz sogleich nieder, beim umgekehrten Verfahren entsteht anfangs keine Trübung, dann auch hier das Salz C. Freese. — 3. Aus salpeters. Silberoxyd und wässriger Chromsäure werden rubinrothe Krystalle erhalten, Moser; so auch durch Abdampfen der Lösung von B in Salpetersäure. Vauquelin. Freese konnte aus der heißen salpeters. Lösung keine meßbaren Krystalle erhalten, weil die Löslichkeit des Salzes in heißer und kalter Säure so verschieden ist, daß beim Erkalten fast jede Spur des dichroms. Silberoxyds plötzlich in kleinen Krystallblättchen niederfällt. Auch beim Stehen der kalt gesättigten Lösung in Salpetesäure neben Aetzkalk erhält man keine besseren Krystalle, Freese, dagegen durch Verdunsten der Lösung in warmem Wasser. Warington, Moser.

Die Krystalle sind nach Warington bei auffallendem Lichte dunkelbraun, bei durchfallendem karmoisinroth, nach Moser bei auffallendem Lichte stahlgrau, bei durchfallendem rubinroth. Sie sind sehr glänzend dunkelroth, fast schwarz. Freese. — Triklinisch und meistens von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten des brachydiagonalen Pinakoids $\infty P\breve{\infty}$. Außerdem erscheinen in der Zone der Hauptaxe das Makropinakoid $\infty P\infty$ und das Hemiprisma ∞',P. Oben bilden die vier Tetartopyramiden $'P$, P', $,P$, P eine Zuspitzung, die wiederum durch das basische Pinakoid 0P abgestumpft ist. Zwischen letzterem und den beiden anderen Pinakoiden bilden die Hemidomen $,P,\breve{\infty}$, $'P,,\bar{\infty}$ Abstumpfungen. Bisweilen sind die Krystalle prismatisch nach den in einer Zone liegenden Flächen P', P, $\infty P\breve{\infty}$. — $0P : \infty P\breve{\infty} = 122^\circ 49'$; $0P : \infty P\bar{\infty} = 101^\circ 39',5$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 109^\circ 25',5$; $\infty P\breve{\infty} : P' = 141,43',5$; $\infty P\bar{\infty} : P' = 133^\circ 38',5$; $\infty P\breve{\infty}$; $'P = 128^\circ 7'$; $\infty P\bar{\infty} : 'P = 108^\circ 56'$; $'P : 'P = 141^\circ 31'$; $\infty P\breve{\infty} : P' = 111^\circ 46'$: $\infty P\breve{\infty} : {}^2P = 96^\circ 25'$; $\infty P\breve{\infty} = \infty',P = 115^\circ 0'$; $0P : \infty',P = 78^\circ 15',5$. Schabus (*Bestimm. der Krystallg.*, Wien, 1855, 185). Teschemacher (*Phil. Mag. Ann.* 1,345; *Schw.* 50, 254) hatte die Krystalle als monoklinisch angesehen; seine wenigen Winkelmessungen beweisen aber, daß Er dasselbe Salz vor sich hatte.

Das Salz läßt bei heftigem Glühen Chromoxyd und Silber, Helmsauer. — Es löst sich wenig, mit lebhaft gelber Farbe in Wasser zu einer lackmusröthenden Flüssigkeit, die beim Verdunsten Krystalle liefert. Beim

Kochen mit Wasser zerfällt es in dunkelgrünes chroms. Silberoxyd und in eine übersaure Lösung, die beim Erkalten wieder Krystalle von dichroms. Silberoxyd liefert. Es löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak. WARINGTON.

			WARINGTON. (1)
Ag^2O	232	53,61	52,95
$2\,CrO^3$	200,4	46,39	46,80
$Ag^2.O^2.Cr^2O^5$	432,4	100,00	99,75

D. *Chromsaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — $4NH^3,Ag^2O,CrO^3$. — Man löst chroms. Silberoxyd in warmem conc. Ammoniak und läßt zum Krystallisiren erkalten. — Gelbe, durchsichtige Krystalle, mit denen des schwefels. und selens. Salzes isomorph. — P = 128°40' (Polkante), 75°34' (Mittelkante); P : ∞P = * 127°47'; P : ∞P∞ = 115°40'; P : 0P = 142°30'. MITSCHERLICH. Spec. Gew. 2,717. TOPSÖE. — Verliert an der Luft noch schneller Ammoniak, als das selens. Doppelsalz, und färbt sich dadurch roth. Kali fällt aus seiner wässrigen Lösung Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 141). — Aus der Lösung des chroms. Silberoxyds in Ammoniak fällt Zink metallisches Silber und Chrom; Kadmium bloß Silber; Kupfer fällt schnell ein graues Gemenge von Silber und Chromoxyd; Blei fällt zuerst Silber, dann ein schwarzes dendritisches Pulver. Hierbei löst sich keine Spur des fällenden Metalls im Ammoniak, wenn dieses nicht im Ueberschuß vorhanden ist. Zinn, Eisen und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 8, 488).

Silber und Uran.

Uransilberoxyd. — 1. Aus einem wässrigen Gemisch von salpeters. Uranoxyd und überschüssigem salpeters. Silberoxyd fällt nicht im Ueberschuß zugefügtes Ammoniak eine gelbrothe Verbindung, welche sich nach dem Trocknen im Vacuum ohne Veränderung und nur unter Verlust von einer Spur Wasser auf 180° erhitzen läßt, und deren Gehalt an Silberoxyd zwischen 24,65 und 27,89 Proc. wechselt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 10). — 2. Essigs. Uransilberoxyd (IV, 663) setzt beim Kochen mit Wasser rothes Uransilberoxyd ab. Dieses wird beim Glühen hellbraun, und zerfällt mit Salzsäure in Chlorsilber und Uranoxychlorid. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 221).

Silber und Mangan.

A. *Manganoxyd-Silberoxydul.* — 1. Man erwärmt wässriges schwefels. Manganoxydul mit nicht überschüssigem feuchtem Silberoxyd und wäscht die gebildete schwarze Verbindung mit heißem Wasser aus. H. ROSE (*Pogg.* 101, 229). Den in einer gemischten Lösung eines Silberoxyd- und Manganoxydulsalzes durch Alkali hervorgebrachten schwarzen Niederschlag bemerkte schon WÖHLER (*Pogg.* 41, 344) und betrachtete ihn als ein Gemenge von Silber und Manganhyperoxyd. — Schwefels. Manganoxydul zersetzt salpeters. Silberoxyd nicht oder erst nach langer Zeit wenig, essigs. Manganoxydul giebt mit essigs. Silberoxyd eine geringe schwarze Fällung. H. ROSE. — 2. Man gießt wässriges schwefels. Manganoxydul in ammoniakalische Silbersalzlösung und wäscht mit kaltem Wasser. ROSE. — Nach (1) dunkelbraun, nach (2) schwarz. Verliert, neben Vitriolöl im Vacuum getrocknet, bei 100° nur 0,4 bis 1,2 Proc., dann beim Glühen

4,2 bis 4,9 Proc. an Gewicht und wird dadurch heller. — Getrocknet und im Achatmörser stark gerieben, nimmt es Metallglanz und Stahlfarbe an. — Ammoniak zieht nur Spuren von Silberoxyd aus. Verdünnte Salpetersäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nicht und scheidet beim Erwärmen braunes Manganoxyd ab, während sie ein Gemisch von Manganoxydul und Silberoxyd sogleich klar auflöst. Aus mit viel Salzsäure versetztem Kaliumgoldchlorid scheidet die Verbindung nach 24 Stunden Chlorsilber, aber kein Gold. H. ROSE.

	Bei 100°.		H. ROSE. (1)	(2)
Ag^2O	232	76,57	75,56	76,47
MnO	71	23,43	23,49	22,15
Ag^4O,Mn^2O^3	303	100,00	99,05	98,62

B. *Manganoxyd-Silberoxydoxydul.* — Läßt man feuchtes Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf schwefels. Manganoxydul einwirken und wäscht mit kaltem Wasser, so wird eine rein schwarze Verbindung erhalten, welche neben Vitriolöl im Vacuum getrocknet bei 100° 3,3 Proc. an Gewicht verliert, dann aber noch Wasser hält, so daß sie beim Glühen noch um 7,25 Proc. ($3^1/_3$ At. Sauerstoff = 4,98) an Gewicht abnimmt. Diese Verbindung hält die Hälfte des Silbers in Form von Oxyd. H. ROSE.

	Bei 100°.			H. ROSE.
2 Ag^2O	464	86,73	85,67	87,56
MnO	71	13,27	12,90	12,44
$Ag^4O,2Ag^2O,Mn^2O^3$	535	100,00	98,57	100,00

C. *Uebermangansaures Silberoxyd.* — Das warme Gemisch von übermangans. Kali mit salpeters. Silberoxyd liefert beim Erkalten große wasserfreie Krystalle des monoklinen Systems, von scheinbar rhombischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen ∞P∞, ∞P, ∞P2̀; in derjenigen der Orthodiagonale — P∞, — ½ P∞, — ¼ P∞, 0P, ¼ P∞, ½ P∞, P∞; außerdem erscheinen die Hemipyramiden — P, P, — P2̀, P2̀. — ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 106°48′; ∞P2̀ (an den Enden der Klinodiagonale) = * 67°53′; ∞P : ∞P2̀ = 160°33′; ∞P∞ : 0P = 93°57′; — P∞ : 0P = 121°33′; P∞ : 0P = 115°26′; — P∞ : P∞ = 56°59′; — ½ P∞ : 0P = : *139°12′; ½ P∞ : 0P = 135°34′; — ½ P∞ : ½ P∞ = 94°46′; — ¼ P∞ : 0P = 156°48′; ¼ P∞ 0P = 148°54′; — ¼ P∞ : ¼ P∞ = 130°40′; ∞P : 0P = 93°10′; ∞P2̀ : 0P = * 92°12′; ∞P : — P∞, 135°21′; ∞P : P∞ = 134°23′; — P : ∞P = 156°27′; — P : — P∞ = 147°36′; P : ∞P = 155°57′; P : P∞ = 146°5′; — P2̀ : ∞P2̀ = 150°19′; P2̀ : ∞P2̀ = 147°13′; — P : — P2̀ = 161°52′; P : P2̀ = 160°24′. — Sie lösen sich in 109 Th. kaltem Wasser, in viel weniger heißem und lassen sich bei gelindem Abdampfen wieder erhalten, während beim Kochen der Lösung Zersetzung eintritt. MITSCHERLICH (*Pogg.* 25, 301).

Silber und Arsen.

A. *Arsen-Silber.* — Nach GEHLEN nehmen 100 Th. pulvriges Silber, mit gleichviel Arsen erhitzt, ohne Feuerentwicklung ungefähr 16 Th. Arsen auf, eine zusammengesinterte, stahlgraue, spröde und feinkörnige Masse bildend. — Nach BERGMAN

nimmt im Flusse befindliches Silber 1/14 Arsen auf und wird dadurch gelb und spröde. Silber und Chlorsilber wirken in der Hitze nicht auf arsenige Säure. GEHLEN.

B. *Arsenigsaures Silberoxyd.* — a. $Ag^3.O^3.As$. — Arsenigs. Kali oder Ammoniumoxyd fällen aus wässrigem salpeters. Silberoxyd je nach ihrer Zusammensetzung gelbes arsenigs. Silberoxyd a oder b. Wässrige arsenige Säure bewirkt, wenn sie siedend und die Lösung des Silbersalpeters concentrirt ist, eine gelbe Färbung und geringen gelben Niederschlag, andernfalls entsteht nur eine weiße Trübung und erst bei vorsichtigem Zusatz eines Alkalis der gelbe Niederschlag. Dieser ist nach KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 69, 267; *J. B.* 1852, 378) das gesättigte Salz a. Ein Theil desselben bleibt bei Anwendung von Ammoniak in dem salpeters. Ammoniumoxyd gelöst. KÜHN. Dasselbe Salz erhielt FILHOL (*J. Pharm.* [3] 14, 331; *J. B.* 1847 u. 1848, 424) beim Vermischen wässriger arseniger Säure mit salpeters. Silberoxyd-Ammoniak. — Vermischt man eine verdünnte Lösung des Salzes $K^2O,2As^2O^3,2H^2O$ mit salpeters. Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so werden auf 1 At. arsenige Säure 3 At. Silbersalz verbraucht. Der gelbe voluminöse, beim Stehen krystallisch werdende Niederschlag hält 74,77 Proc. Ag^2O und 25,88 As^2O^3 (Rechn. für $Ag^3.O^3.As$ = 77,67 u. 22,33) und ist wahrscheinlich ein Gemenge von a mit arseniger Säure. Das saure Filtrat, mit mehr Silbersalz versetzt und mit Ammoniak neutralisirt, liefert gelbes Salz a (Analyse s. unten). Auch Salz $2Na^2O,3As^2O^3$ giebt mit salpeters. Silberoxyd Salz a. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 15, 281; *J. B.* 1862, 159). — Zur Darstellung von arsenigs. Silberoxyd aus antimonhaltiger arseniger Säure löst WÖHLER (*Ann. Pharm.* 101, 363; *J. B.* 1857, 257) letztere in Ammoniak, kocht bis zur Verflüchtigung des meisten Ammoniaks und Ausscheidung von viel arseniger Säure, setzt der Lösung einen Ueberschuß von Silbersalpeter zu und fällt das Filtrat von dem gelblichweißen, antimonhaltigen Niederschlage durch vorsichtigen Ammoniakzusatz. — Gelbes Pulver, welches sich am Lichte braun oder nach FILHOL grünlich, nach KÜHN auch im Dunkeln nach einiger Zeit grünlich gelb färbt. Trocknen in gelinder Wärme verändert die Farbe nicht, aber beim Erhitzen auf 140 bis 150° schwärzt sich das Salz fast ohne Gewichtsverlust, schmilzt, FILHOL, und verwandelt sich unter Sublimation von arseniger Säure in ein Gemenge von arsens. Silberoxyd, Silberoxydul und Silber. $4 Ag^3.O^3.As = Ag^4O + Ag^2 + 2 Ag^3.O^3.AsO + As^2O^3$. Glüht man im Glasrohr bis zum Erweichen, so sublimirt wieder arsenige Säure, es bleiben arsenfreies Silber und arsens. Silberoxyd. SIMON (*Pogg.* 40, 419). — Auf der Kohle vor dem Löthrohr liefert das Salz ein Silberkorn. — Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure und anderen Säuren; in wässrigem Ammoniak, MARCET, besonders im frisch gefällten Zustande und bei Gegenwart von arsenigs. Ammoniumoxyd. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Erhitzen metallisches Silber aus. Es löst sich zur farblosen Flüssigkeit in arsenigs. Kali. KÜHN. Kalilauge löst nach REYNOSO, nach KÜHN und WÖHLER zersetzt sie, ohne lösend zu wirken und bildet nach KÜHN arsenigs. und arsens. Kali, sowie einen Rückstand von Arsensilber oder Silber. Sie erzeugt bei wiederholtem Kochen arsens. Kali, Silberoxydul und Silber. $3Ag^2O,As^2O^3 = As^2O^5 + Ag^4O + Ag$. WÖHLER. Die (wohl durch arsenigs. Kali vermittelte, KR.) Lösung in Kalilauge zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von schwarzem Silberpulver; sie wird durch Kochsalz nicht gefällt, auch löst sich Chlorsilber leicht in Kalilauge bei Zusatz von arsenigs. Kali. Setzt man zu der Lösung des arsenigs. Silberoxyds in Kali Palladium- oder Platinchlorür, welchem vorher arsenigs. Kali zugesetzt war, so scheidet sich bald ein schwarzes Gemenge von Silber und Palladium oder Platin aus. REYNOSO (*Compt. rend.*

31, 68; *J. B.* 1850, 317). Es löst sich leichter in Essigsäure als das phosphors. Silberoxyd. H. ROSE. Es löst sich unvollständig, unter Hinterlassung eines schmutziggelben Rückstandes, in kohlens., schwefels. oder salpeters. Ammoniumoxyd; unter Salmiaklösung wird es zu Chlorsilber. WITTSTEIN (*Repert.* 51, 41). Es wird durch Salpetersäure leicht zu arsens. Salz. KÜHN. Gegen LAUGIER u. PELLETIER (*J. Pharm.* 11, 487).

	Bei 100°.		BLOXAM.
3 Ag^2O	696	77,67	
As^2O^3	198	22,33	22,19
$Ag^3.O^3.As$	894	100,00	

b. $2Ag^2O,As^2O^3$. — Die wässrige Lösung des arsenigsauren Kalis $2K^2O,As^2O^3$ giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag dieses Salzes und ein neutrales Filtrat. PASTEUR (*J. Pharm.* [3] 13, 395; *J. B.* 1847 u. 1848, 424). GIRARD (*Compt. rend.* 34, 918; *J. B.* 1852, 379). Auch bei Anwendung des sauren Ammoniaksalzes ($[NH^4]^2O,2As^2O^3$) erhält man nach PASTEUR denselben Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird sauer und behält Silbersalz gelöst.

c. $3Ag^2O,2As^2O^3$. — Salpeters. Silberoxyd giebt bei Gegenwart eines großen Ueberschusses von salpeters. Ammoniumoxyd auf tropfenweisen Zusatz von arsenigs. Kali ($2K^2O,As^2O^3$) unter Ammoniakentwicklung einen weißen Niederschlag von c. — Schwärzt sich am Licht. Wird beim Erhitzen schwarz, giebt ein Sublimat von arseniger Säure und läßt einen schön rothen schmelzbaren Rückstand. — Löst sich in Ammoniak und in überschüssigem arsenigs. Kali. GIRARD.

			GIRARD.
3 Ag^2O	696	63,74	63,2
2 As^2O^3	396	36,26	36,4
3 $Ag^2O,2As^2O^3$	1092	100,00	99,6

C. *Arsensaures Silberoxyd.* — a. *Gesättigt.* — Man fällt salpeters. Silberoxyd durch wässrige Arsensäure, durch gesättigt-, ²/₃- oder ¹/₃-gesättigt-arsens. Ammoniumoxyd, Kali oder Natron; auch erhält man das Salz als dunkel purpurfarbigen krystallischen Niederschlag durch Versetzen der siedendheißen Lösung von salpeters. Silberoxyd mit conc., fast syrupdicker Arsensäure. KÜHN (*Zeitschr. Pharm.* 1857, 24; *J. B.* 1857, 257). Arsensäure und ¹/₃-gesättigt-arsens. Kali fällen das Silberoxyd unvollständig, weil die freiwerdende Salpetersäure einen Theil des Salzes gelöst behält. SCHEELE. Bei Anwendung eines ²/₃-gesättigt-arsens. Alkalis wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer, MITSCHERLICH; bei Anwendung des gesättigten Salzes bleibt sie neutral. GRAHAM. — Der Niederschlag reißt etwas salpeters. Silberoxyd nieder, welches sich durch Waschen nicht entfernen läßt; hält jedoch die Flüssigkeit salpeters. Ammoniumoxyd, so mischt sich dem Niederschlage kein salpeters. Silberoxyd bei, und hierauf mit reiner Silberlösung zusammengebracht, nimmt er auch nichts davon auf; also vermag das arsens. Silberoxyd bloß im Augenblicke der Fällung Silbersalpeter zu binden. GRAHAM. Vergl. arsen- und salpeters. Silberoxyd (III, 983). — Dunkel braunrother Niederschlag. — Schmilzt, in einer Retorte bis zu ihrem Erweichen geglüht, ohne Zersetzung zu einer braunen, an den Kanten durchscheinenden Masse; wird bei noch heftigerem Glühen im verschlossenen Tiegel zu metallischem Silber. SCHEELE. Giebt auf der Kohle vor dem Löthrohr arsenhaltiges Silber. SIMON. — Löst sich in wässrigem Ammoniak. SCHEELE.

(*Opusc.* 2, 52). — Löst sich leicht in kohlens. Ammoniak, aber selbst beim Erwärmen nicht in schwefel-, salpeter- oder bernsteinsaurem Ammoniak. WITTSTEIN. Löst sich sehr wenig in salpeters. Ammoniak, leichter in Essigsäure. GRAHAM. Die ammoniakalische Lösung wird durch reinen Wasserstoff braun und scheidet, wiewohl erst nach sehr langem Hindurchleiten wenig schwarzes Pulver ab. Vergl. molybdäns. Silberoxydul (III, 973). RAUTENBERG u. WÖHLER. — Mit Eisenvitriollösung übergossen wird das Salz augenblicklich in ein schwarzgraues Pulver von Silberoxydul und Silber verwandelt. WÖHLER u. TRAUN.

			SMITHSON.
3 Ag^2O	696	75,16	76,69
As^2O^5	230	24,84	23,31
$Ag^3.O^3.AsO$	926	100,00	100,00

b. *Saures.* — Wässrige Arsensäure wirkt nicht auf Silber; schmelzende bildet mit ihm unter Sublimation von arseniger Säure ein fast durchsichtiges, farbloses Glas, aus welchem Wasser Arsensäure nebst wenig Silberoxyd aufnimmt, das braunrothe Salz a zurücklassend. SCHEELE. — *α*. $Ag^2H.O^3.AsO$? — Wird 1 At. wasserhaltige Arsensäure mit 2 At. salpeters. Silberoxyd zusammengeschmolzen, bis alle Salpetersäure ausgetrieben, so erhält man das neutrale [$^2/_3$-gesättigte?] Salz in Gestalt eines gelben Rückstandes, der aber durch Wasser sogleich unter Abscheidung von a zersetzt wird. SETTERBERG (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 3, 25; *Berz. J. B.* 26, 208). — *β*. $AgH^2.O^3.AsO$. — Man löst a in wässriger Arsensäure und verdunstet die Lösung. Farbloses Salz, durch Wasser zersetzbar; auch die saure Mutterlauge scheidet bei Wasserzusatz Salz a ab. SETTERBERG. HURTZIG u. GEUTHER vermochten dieses Salz nicht darzustellen. S. *γ*. — *γ*. $Ag^2O,2As^2O^5$. — Die gesättigte Lösung von a in wässriger Arsensäure scheidet nach mehrtägigem Digeriren und allmählichem Eindampfen ein weißes Krystallpulver ab, mit Weingeist zur Entfernung der freien Arsensäure zu waschen. Das unmittelbar zwischen Papier gepreßte und bei gelinder Wärme getrocknete Pulver verwandelt sich in eine schwarze klebrige Masse. — Krystallisches Pulver, oft mit einem Stich ins Röthliche, neben Vitriolöl getrocknet blendend weiß. Erleidet selbst bei 240° keinen Verlust. Beim Schmelzen entweicht arsenige Säure. — Kaltes Wasser zersetzt langsam, siedendes rasch in Arsensäure und a. Mit Weingeist gewaschenes feuchtes Salz wird bei längerem Aufbewahren braun, neben Vitriolöl wieder weiß. Natron zersetzt rasch in a und arsens. Natron; letzteres giebt mit salpeters. Silberoxyd wieder braunes Salz a. Salpetersäure löst ziemlich schwierig, Ammoniak sehr leicht, welche Lösung beim Verdunsten hyacinthrothe, strahlig-krystallische Krusten, wahrscheinlich von a [?] liefert. HURTZIG u. GEUTHER (*Ann. Pharm.* 111, 168; *J. B.* 1859, 185).

γ. Neben Vitriolöl.			HURTZIG u. GEUTHER.
Ag^2O	232	33,53	34,7
2 As^2O^5	460	66,47	65,6
$Ag^2O,2As^2O^5$	692	100,00	100,3

D. *Dreifach-Schwefelarsensilber.* — a. $12Ag^2S,As^2S^3$. — Fällt beim Vermischen einer Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak mit einer überschüssigen Lösung des Operments in wässrigem Kali mit dunkelgelber

Farbe nieder. Bei Ueberschuß der Chlorsilberlösung scheidet sich bloß Schwefelsilber ab. — b. $Ag^3.S^3.As$. — Findet sich als *Proustit* oder *lichtes Rothgiltigerz*. — 1. 3 At. Schwefelsilber schmelzen mit 1 At. Dreifach-Schwefelarsen unter Feuerentwicklung zu einer durchscheinenden, cochenillrothen Masse zusammen. Diese entwickelt in einem Strom von Wasserstoff geschmolzen Schwefelarsen, dann Arsen, erstarrt hierauf und verliert die letzten Antheile des Arsens nur schwierig. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 27, 159). — 2. Man zersetzt ein wässriges Silbersalz durch Schwefelarsennatrium bei Gegenwart von überschüssigem halbgesättigt-kohlens. Natron, oder kalt gefälltes Schwefelarsensilber durch halbgesättigt-kohlens. Natron, beides bei 250 bis 350°, und sondert aus dem sandigen glänzenden röthlichen Niederschlage etwas beigemengten Schwefel, Schwefelarsen und eine amorphe Substanz, (die Silber, Schwefel und Arsen hält,) durch Abschlämmen von den rothen durchsichtigen Krystallen von b. — Skalenoeder mit den Streifungen der natürlichen Krystalle. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 318). — Der *Proustit* krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch. R = 107°48'; R : 0R = 137°9'. Auch körnig derb. Spec. Gew. 5,42 bis 5,56. Härte 2 bis 2,5. Diamantglänzend cochenillroth. Halbdurchsichtig bis halbdurchscheinend.

				SÉNARMONT (2).		FIELD.
		b.		a.	b.	Chili.
3 Ag	324	65,45		65,52	64,8	64,88
As	75	15,15		14,27	15,0	15,12
3 S	96	19,40		19,30	19,5	19,81
$Ag^3.S^3.As$	495	100,00		99,09	99,3	99,81

Die Analyse a von SÉNARMONT bezieht sich auf ein mit schwefels. Silberoxyd, Dreifachschwefelarsennatrium und halbgesättigt-kohlens. Natron bei 275° dargestelltes; b auf ein mit halbgesättigt-kohlens. Natron und gefälltem Schwefelarsensilber bei 325° bereitetes Schwefelarsensilber. — FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 12). Andere Analysen des natürlichen: H. ROSE (*Pogg.* 15, 472). Auch in DANA's *Syst.* 5. Ed. 96.

c. $2Ag^2S,As^2S^3$. — Durch Erhitzen von d. Schwarz, metallisch, von hellbraunem Pulver. Verändert sich nicht beim Erhitzen bei abgehaltener Luft. BERZELIUS. — d. Ag^2S,As^2S^3. — Die gesättigte Lösung des Operments in Schwefelnatrium giebt mit salpeters. Silberoxyd einen hellbraunen, bald schwarz werdenden Niederschlag, der in verschlossenen Gefäßen erhitzt Operment entwickelt, dann schmilzt, und unter Verlust von noch mehr Operment zu c wird. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 150).

E. *Drei- und Fünffach-Schwefelarsensilber*. — $2Ag^3.S^3.As, Ag^3.S^3.AsS$. — Der *Xanthokonit* krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch. R = 71°34'; R : 0R = 110°30'. Außer diesen beiden Flächen ist noch — 2R beobachtet. Spaltbar nach R und 0R. Gewöhnlich in Nieren, deren Inneres aus kleinen Krystallen besteht. Spec. Gew. 5 bis 5,2. Härte 2. Dunkelroth bis nelkenbraun; die Krystalle an den Kanten im durchfallenden Lichte orangegelb. Spröde. Analyse von PLATTNER (*Pogg.* 64, 275).

F. *Fünffach-Schwefelarsensilber*. — $Ag^3.S^3.AsS$ und $2Ag^2S,As^2S^5$.[?] — Sowohl das gesättigte, als das $^2/_3$-gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium färbt die Silberlösung zuerst dunkelbraun und fällt dann eine schwarze Masse, die ein braunes Pulver giebt, und beim Erhitzen an der Luft durch Verbrennen des Schwefelarsens zu Schwefelsilber wird, bei abgehaltener Luft in der Rothglühhitze, ohne Schwefel oder Schwefelarsen zu entwickeln,

schmilzt, und beim Erkalten zu einem grauen, metallglänzenden, etwas ductilen Kuchen erstarrt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 29).

G. *Arsensaures und schwefelsaures Silberoxyd.* — $3Ag^2O,As^2O^5,SO^3$. — Uebergießt man gesättigt-arsens. Silberoxyd mit conc. Schwefelsäure und raucht den Ueberschuß der Säure ab, so bleibt ein geschmolzenes Salz von obiger Zusammensetzung. Es wird durch Wasser und auch durch verdünnte Schwefelsäure unter Abscheidung von gesättigt-arsens. Silberoxyd zersetzt. SETTERBERG (*Oefers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl.* 3, 25; *Berzel. J. B.* 26, 209).

H. *Arsensaures und salpetersaures Silberoxyd.* — Beim Verdunsten der Lösung des gesättigt-arsens. Silberoxyds in Salpetersäure, bis die letztere fortzugehen anfängt, scheidet sich zuerst gesättigt-arsens. Salz in kleinen schwarzen Krystallen ab, dann erscheinen in der syrupdicken Mutterlauge nach gelindem Verdunsten Krystalle vom Aussehen des salpeters. Silberoxyds, welche in Berührung mit Wasser sogleich gesättigt-arsens. Silberoxyd abscheiden. SETTERBERG.

J. *Arsensaures Silberoxyd-Ammoniak.* $8NH^3,3Ag^2O,As^2O^5$. — Wie wolframs. Silberoxyd-Ammoniak (III, 972). WIDMANN.

K. *Arsensiliciumsilber.* — Wie Arsensiliciumeisen (III, 423). Grau, spröde, krystallisch. WINKLER.

Silber und Antimon.

A. *Antimon-Silber.* — 1. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man ein silberweißes sprödes Gemisch von geringerem spec. Gew. als das mittlere. Es verliert beim Glühen an der Luft das Antimon, welches sich oxydirt und verflüchtigt. Doch bleibt nach v. BONSDORFF 0,1 Proc. desselben beim Silber zurück, ertheilt ihm ein mattes, graues Ansehen und läßt sich erst durch Cupellation mit Blei entfernen. — 2. Fällt man salpeters. Silberlösung durch Antimon, so bilden sich gegen Ende breite spröde glänzende Blätter von Antimonsilber. Dieses schmilzt auch bei starkem Glühen nicht, weil die sich bildende antimonige Säure zwischen den Silbertheilchen gelagert bleibt und ihre Vereinigung hindert, bis sie durch anhaltendes Blasen verflüchtigt ist. FISCHER (*Pogg.* 10, 606; *Kastn. Arch.* 13, 224). — a. Ag^6Sb. — Natürlich als *feinkörniger Dyskrasit* oder *Stibiohexargentit.* — Gewöhnlich knollige Massen aus kokkolitartigen Körnern bestehend, seltener rhombische Krystalle, welche ganz in den Dimensionen der folgenden Substanz krystallisiren. SANDBERGER (*Jahrb. Min.* 1869, 305). Sonst wie b. Analysen: KLAPROTH (*Beitr.* 2. 298; 3, 173). RAMMELSBERG (*Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges.* 16, 620). PLATTNER (*Rammelsberg's Handb. d. Mineralchemie*, Leipzig 1860, 30). Auch DANA 5. Ed. 35. — b. Ag^3Sb. — Dunkles Rothgiltigerz liefert im Wasserstoffstrome geglüht Schwefelwasserstoff und läßt 81,48 Proc. Antimonsilber (Rechn. 82,29). v. BONSDORFF (*Schw.* 34, 225). — 2. Durch Zusammenschmelzen der berechneten Menge von Antimon und Silber im verschlossenen Tiegel erhält man fast ohne Verlust einen weißen harten Regulus von 8,34 spec. Gew., leicht zerreiblich, von weißem blättrig krystallischem Bruche. Schwefelwasserstoff schwärzt leicht, Salzsäure ist ohne Einwirkung; Salpetersäure greift leicht an, löst das Silber und oxydirt das Antimon. CHRISTOFLE (*Recherches s. l. combin. de l'antimoine*, Göttingen, 1863, 15). — Der *großblättrige Dyskrasit* oder *Stibiotriargentit* krystallisirt rhombisch in Krystallen von meistens prismatischem Habitus durch Vorwalten der Flächen in der Zone der Hauptaxe. Dieselben sind meistens gestreift. Es sind $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $\infty P\breve{2}$, $\infty P\breve{3}$, $\infty P\breve{5}$, $\infty P\breve{\infty}$. — Außerdem das basische Pinakoid, die Brachydomen $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$, das Makrodoma $P\bar{\infty}$, die Pyramiden P, $\frac{1}{2}P$ und einige andere. — $\infty P : \infty P = 119°59'$; $0P : P\breve{\infty} = 130°41'$; $0P : P = 126°40'$; $P = 132°49'$, 92° (Polkanten); $0P : P\breve{\infty} = 146°6'$. Spaltbar nach 0P und $P\breve{\infty}$, deutlich. Auch derb, körnig, schalig. Spec.

Gew. 9,44 bis 9,82. Härte 3,5 bis 4. Silberweiß, metallglänzend, undurchsichtig. Analysen: RAMMELSBERG (a. a. O.). PETERSEN (*Pogg.* 137, 380; *J. B.* 1869, 1191). Aeltere Analysen von KLAPROTH (a. a. O.), VAUQUELIN (*Hauy's Min.* 3, 392), ABICH (*Crell Ann.* 1798, 2, 3) führen für natürliches Antimonsilber zu der Formel Ag^4Sb, beziehen sich aber nach PETERSEN auf ein Gemenge von a und b.

Eine Lösung von Antimonoxyd in Kali bildet mit salpeters. Silberoxyd ein schwarzes Gemisch von Silberoxyd, Silberoxydul und Antimonoxyd.

B. *Antimonsaures Silberoxyd.* — Weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelantimonsilber.* — a. $5Ag^2S,Sb^2S^3$. — Der *Stephanit* krystallisirt rhombisch in oft sehr flächenreichen Krystallen von prismatischem Habitus, indem sie oft nach der Brachydiagonale gestreckt erscheinen. Eine der einfachsten Combinationen besteht aus ∞P, ∞P$\breve{\infty}$; 2P$\breve{\infty}$, P, 0P. — ∞P = 115°39′; 0P : P$\breve{\infty}$ = 132°32′,5; 0P : P$\breve{\infty}$ = 145°34′; P = 131°16′, 96°8′ (Polkanten), 104°18′ (Mittelkante), Zwillinge nach ∞P, gleich denen des Aragonits, sehr häufig. Spaltbar nach 2P$\breve{\infty}$ und P$\breve{\infty}$ unvollkommen. Auch derb. Spec. Gew. 6,27. Härte 2, bis 2,5. Metallglänzend eisenschwarz. Hält Spuren von Cu und Fe. S. die Analysen von H. ROSE (*Pogg.* 15, 474). KERL (*Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1853, Nr. 2). Auch DANA, *Syst.* 5. Ed. 106. S. ferner WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 209).

b. $Ag^3.S^3.Sb$. — Natürlich als *Pyrargyrit.* — 1. Man glüht Fünffach-Schwefelantimonsilber in einer Retorte. RAMMELSBERG. — 2. Man schmilzt Schwefelantimon und Schwefelsilber zusammen. FOURNET (*J. pr. Chem.* 2, 264). — 3. Man zersetzt ein Gemenge von Chlorantimon und Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff in der Glühhitze. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, 825). — 4. Wie Proustit (III, 982). SÉNARMONT. — Nach (2) dunkelroth, als Pulver sehr schön roth, krystallisch und von denselben physikalischen Eigenschaften wie das natürliche. Nach (4) in noch deutlicheren (rhomboedrischen und skalenoedrischen) Krystallen als der künstliche Proustit und mit den Streifungen des natürlichen. SÉNARMONT. — Der *Pyrargyrit* krystallisirt hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch; zugleich hemimorph, indem die Krystalle an den beiden Enden der Hauptaxe verschieden ausgebildet sind. Man hat sehr viele Flächen bestimmt. SELLA (*Akad. Sc. Torino*, 8°, 1866) R = 108°42′; 0R : R = 137°42′; Zwillinge nach — ½R oder 0R. Spec. Gew. 5,7 bis 5,9. Härte 2 bis 2,5. Diamant- bis metallglänzend, schwarz bis cochenillroth, durchscheinend bis undurchsichtig.

			SÉNARMONT. a.	SÉNARMONT. b.	WÖHLER. Mexiko.
3 Ag	324	59,78	58,85	59,0	60,2
Sb	122	22,51	24,00	23,2	21,8
3 S	96	17,71	17,90	17,2	18,0
$Ag^3.S^3.Sb$	542	100,00	100,75	99,4	100,0

a war aus schwefels. Silberoxyd, Dreifach-Schwefelantimonnatrium und halbgesättigt-kohlens. Natron bei 275° bereitet, b aus Fünffach-Schwefelantimonsilber und halbgesättigt-kohlens. Natron bei 325°. SÉNARMONT. — WÖHLER (*Ann. Pharm.* 27, 157). Andere Analysen des natürlichen: v. BONSDORFF (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1821, 338). BÖTTGER (*Rammelsberg's Handwörterb.* 2, 106). FIELD (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 12). Auch DANA's *Syst.* 5. Ed., 95. Ferner WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 210).

c. Ag^2S,Sb^2S^3. — Der *Miargyrit* krystallisirt monoklinisch. Die Krystalle, nach der Orthodiagonale gestreckt, meist von tafelförmigen Habitus durch Vorwalten von 0P. In der Zone der Hauptaxe ∞P, ∞P∞, ∞P$\grave{\infty}$; zahlreiche Domen und Pyramidenflächen. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 106°31′; 0P : ∞P$\grave{\infty}$ = 136°8′; 0P : ∞P∞ = 131°46′; 0P : ∞P = 122°16′. Spaltbar unvollkommen nach ½P∞, P∞. Spec. Gew. 5,2 bis 5,4. Härte 2 bis 2,5. Halbmetallisch bis diamant-

glänzend. Eisenschwarz, undurchsichtig, in dünnen Splittern blutroth durchscheinend. Analyse: H. Rose (*Pogg.* 15, 469).

Aus Schwefelantimonsilber scheinen ferner zu bestehen:

d. *Pyrostilpnit.* — Monoklinisch in sehr kleinen Krystallen. Beobachtet sind ∞P, ∞P$\grave{\infty}$, P$\grave{\infty}$, 2P$\grave{\infty}$, P$\grave{2}$. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 139°12'; P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ (oben) = 112°52'; 2P$\grave{\infty}$: 2P$\grave{\infty}$ = 74°; P$\grave{\infty}$: 2P$\grave{\infty}$ = 148°42'; ∞P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ = 123°34'; P$\grave{2}$: P$\grave{2}$ (Polkante) = 62°36'. Sehr vollkommen spaltbar nach ∞P$\grave{\infty}$. Zwillinge haben das Orthopinakoid gemein. Spec. Gew. 4,2. Härte 2. Hyacinthroth. Perl-diamantglänzend, durchscheinend. Schneidbar und etwas biegsam. Hält nach Plattner 62,3 Proc. Silber. — e. *Rittingerit.* — Monoklinisch von tafelförmigem Habitus. Beobachtet sind 0P, $^1/_2$P, ∞P, 6P, —6P, P, —P. — 0P : ∞P = 91°24'; ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 126°18'; 0P : P = 132°24'; 0P : —P = 130°50'; 0P : —6P = 98°30'; 0P : $^1/_2$P = 150°. Spaltbar unvollkommen nach 0P. Härte 1,5 bis 3. Halbmetall-diamantglänzend. Schwarzbraun bis eisenschwarz. Dunkelhoniggelb bis hyacinthroth durchscheinend in der Richtung der Axe. — f. *Bolivianit.* — Krystallisirt in rhombischen Nadeln. Spec. Gew. 4,82. Härte 2,5. Dem Antimonglanz ähnlich. Hält nach Richter Schwefel, Antimon und 8,5 Proc. Silber.

D. *Fünffach-Schwefelantimonsilber.* — 1. Bildet sich neben Antimonsäure beim Kochen von Fünffach-Schwefelantimon mit überschüssiger salpeters. Silberlösung, wobei es erst braun, dann schwarz wird: $8Sb^2S^5 + 15Ag^2O = 10Ag^3.S^3.SbS + 3Sb^2O^5$. — 2. Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums, allmählich mit einer ungenügenden Menge von Silberlösung versetzt, giebt einen braunschwarzen, nach dem Trocknen braunen Niederschlag. Bei 130° getrocknet, dann in einer Retorte geglüht, entwickelt derselbe Schwefel nebst einer Spur schwefliger Säure und läßt 96,17 Proc. Rothgiltigerz. — Er bildet mit Kalilauge Schwefelsilber und eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher Säure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen starken Niederschlag von Fünffach-Schwefelantimon fällt. — Tropft man umgekehrt die Lösung des Schlippe'schen Salzes in überschüssige Silberlösung und kocht einige Zeit, so erhält man durch Bildung von Antimonsäure und 8 At. Schwefelsilber eine lackmusröthende Flüssigkeit und einen schwarzen Niederschlag. Kochendes Kali zieht die Antimonsäure aus und läßt das Schwefelsilber. Bei gelindem Erhitzen verwandelt er sich zum Theil in Silber, bei stärkerem Erhitzen bis zum Glühen in verschlossenen Gefäßen entwickelt er viel schweflige Säure, backt zusammen, giebt ein Sublimat von Antimonoxyd und läßt ein Gemenge von Silber, Schwefelsilber, Antimonoxyd und künstlichem Rothgiltigerz. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 218).

			Rammelsberg.
3 Ag	324	56,45	55,21 bis 57,70
Sb	122	21,25	
4 S	128	22,30	21,88 bis 22,85
$Ag^3.S^3.SbS$	574	100,00	

E. *Silber-Antimon-Kalium.* Wird wie das Kupferantimonkalium (III, 708) bereitet. Stahlgrau, lebhaft glänzend, brüchig, noch flüchtiger als die Kupferverbindung, sehr viel Kalium haltend. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 199).

Silber und Tellur.

A. *Tellursilber.* Ag^2Te. — Der *Hessit* krystallisirt rhombisch, ähnlich wie Kupferglanz. Beobachtet wurden 0P, ∞P, ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, mP$\breve{\infty}$, ∞P$\bar{n}$. Winkelmessungen fehlen. Kommt auch derb und feinkörnig vor. Spec. Gew. 8,3 bis 8,6. Härte

2 bis 3,5. Metallglänzend bleigrau bis eisenschwarz. Hält oft kleine Mengen Au, Fe, Pb, S, s. die Analysen von G. Rose (*Pogg.* 18, 64), Petz (*Das.* 57, 647), Rammelsberg (*Dessen Handwörterb.* 4. *Suppl.* Berlin, 1849, 220).

B. *Tellurigsaures Silberoxyd.* — a. *Neutrales.* $Ag^2.O^2.TeO$. — Durch Doppelzersetzung. Gelbweißer Niederschlag, in Ammoniak löslich, bei dessen Verdunsten ein blaugraues basisches Salz niederfällt. Berzelius. — b. *Saures.* — Scheidet sich aus der Lösung des natürlichen Tellursilbers in Salpetersäure nach einiger Zeit in kleinen diamantglänzenden Prismen des tetragonalen Systems, welche durch die Deuteropyramide eine auf die Kanten aufgesetzte Zuspitzung erfahren. $P\infty : P\infty$ (Polkante) = 107° ungefähr. Nicht in Wasser löslich. Da die Lösung hinterher Krystalle von salpeters. Silberoxyd giebt, so muß das Salz auf 1 At. Silberoxyd mehr als 1 At. tellurige Säure enthalten. G. Rose (*Pogg.* 18, 60).

C. *Tellursaures Silberoxyd.* — a. $3Ag^2O,TeO^3$. — 1. Die Lösung des Salzes c in Ammoniak, mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd gemischt und abgedampft, läßt ein schwarzbraunes Salz. — 2. Salpeters. Silberoxyd, bei großer Verdünnung durch zweifach-tellurs. Kali gefällt, giebt einen rothgelben Niederschlag, der bald schwarzbraun wird. Berzelius.

			Berzelius (1).
3 Ag^2O	696	79,82	79,8
TeO^3	176	20,18	20,2
$3Ag^2O,TeO^3$	872	100,00	100,0

b. $3Ag^2O,2TeO^3$. — Bleibt beim Auskochen des Salzes c mit Wasser als wasserfreies, leberbraunes Pulver. — c. $Ag^2.O^2.TeO^2$. — Man mischt conc. Lösungen von salpeters. Silberoxyd und neutralem tellurs. Kali. — Dunkelgelber Niederschlag. Zerfällt mit Wasser, besonders mit kochendem, unter dunklerer Färbung in sich auflösendes saures Salz und zurückbleibendes Salz a. Löst sich ohne Farbe in Ammoniak. — d. *Zweifach*, durch Doppelzersetzung aus conc. Lösungen. Rothgelbe voluminöse Flocken. — e. *Vierfach.* Wie d. Berzelius.

D. *Zweifach-Schwefeltellursilber.* $3Ag^2S,TeS^3$. — Durch Doppelzersetzung. Der schwarze voluminöse Niederschlag wird nach dem Trocknen unter dem Polirstahl metallglänzend; er giebt bei der Destillation Schwefel und läßt eine geschmolzene bleigraue Metallkugel, wohl von Tellursilber, weich und geschmeidig wie Blei, die sich beim Schmelzen an der Luft nicht verändert. Berzelius.

E. *Chlor-Tellursilber.* — Tellur schmilzt mit Chlorsilber zu einer weißen metallglänzenden harten Masse von krystallischem Bruche zusammen. Berzelius.

Tellursäure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen farblosen krystallischen Niederschlag, der an der Luft schwach gelb, mit Ammoniak braun wird. Er hält neben Silberoxyd Salpetersäure und Tellursäure. Oppenheim (*J. pr. Chem.* 71, 266; *J. B.* 1857, 213).

Silber und Wismuth.

A. *Wismuthsilber.* — Natürlich als *Chilenit.* — Beide Metalle lassen sich leicht zu einem spröden, blättrigen Gemisch von der Farbe des Wismuths zusammenschmelzen, dessen spec. Gew. bei gleichen Theilen nach Muschenbroek 10,709 beträgt und welches an der Luft erhitzt, unter Verwandlung des Wismuths in ein glasiges Oxyd. zu Silber wird. — Das Gemisch von 1 Th. Silber und 1 Wismuth dehnt sich

beim Erstarren nicht aus; aber wohl das von 1 Th. Silber und 2 Wismuth, welches stahlgrau und blättrig ist. MARX (*Schw.* 58, 471).

Spec. Gew. der Wismuthsilberlegirungen nach MATTHIESSEN u. HOLZMANN (*Pogg.* 110, 21) (Ag = 108; Bi = 208; das spec. Gew. des Wassers bei 0° im Vacuum = 1. Die Wägungen sind auf das Vacuum reducirt):

Ag^4Bi	10,323 bei	15,1°	$AgBi^2$	9,966 bei	14,9°	$AgBi^{24}$	9,820 bei	23,3°
Ag^2Bi	10,197	13,2°	$AgBi^4$	9,899	15,2°	$AgBi^{50}$	9,813	23,6°
Ag Bi	10,068	15,6°	$AgBi^6$	9,859	21,0°	$AgBi^{200}$	9,802	23,5°
			$AgBi^{12}$	9,836	21,8°			

Alle diese Wismuthsilberlegirungen ziehen sich beim Abkühlen nach dem Schmelzen sehr stark zusammen, so daß das noch Flüssige durch die erstarrte Kruste hindurchbricht. MATTHIESSEN u. HOLZMANN. Vergl. auch KAYSER (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 309; *J. B.* 1869, 291).

Das *Chilenit*, $Ag^{12}Bi$, ist amorph, körnig, silberweiß und wird an der Oberfläche leicht gelblich. Analyse von DOMEYKO (*Dessen Elementos di Min.*, Santiago, 1860, 185. — *Ann. min.* [4] 5, 456). Ueber andere sehr unreine Varietäten s. DANA's *Syst.* 5. Ed. 36.

B. *Tellurwismuthsilber.* — Kommt natürlich vor als graues, mitunter bunt angelaufenes Aggregat, mit dem Messer schneidbar, leicht schmelzbar unter Abgabe eines weißen Sublimats. Spec. Gew. 7,803. Hält 2,4 bis 3,3 Proc. S., 20,4 bis 23,4 Ag, 24,1 Te, 48,4 Bi und Spuren Kupfer. RAMMELSBERG (*Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges.* 21, 81; *J. B.* 1869, 1190).

Silber und Zink.

A. *Silberzink.* — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. 1 Th. Silber liefert mit 2 Th. Zink ein etwas dehnbares Gemisch von feinkörnigem Bruch, minder bläulich als Zink. GEHLEN. — Beim Fällen der salpeters. Silberlösung mit Zink erhält man Zinksilber, welches schwierig schmilzt, weil sich das gebildete Zinkoxyd zwischen das Silber lagert. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 224). Die Silberzinklegirungen mit 5, 10 oder 20 Proc. Zink sind nach dem Guß sämmtlich sehr homogen, ductil, von starkem Klang und bedeutender Elasticität; durch wiederholtes Auswalzen spröde geworden, werden sie durch einfaches Ausglühen wieder dehnbar. Sie sind fast silberweiß, verändern sich in schwefelwasserstoffhaltiger Luft wenig, um so weniger, je zinkreicher sie wird. Die Legirung mit 20 Proc. Zink bewahrt Farbe und Glanz sogar in Lösungen von Schwefelalkalimetallen. PELIGOT (*Compt. rend.* 58, 645; *J. B.* 1864, 754). — Ag^4Zn und Ag^2Zn sind nach PELIGOT ziemlich dehnbar, Ag^4Zn^3 und AgZn dagegen so spröde, daß sie sich nicht auswalzen lassen.

B. *Silberzinkoxyd.* — Fällt man die gemischten Lösungen von salpeters. Zink- und Silberoxyd durch sehr überschüssiges Kali, so hält das Filtrat kein Zink. Eine kalische Zinkoxydlösung wird durch wenig salpeters. Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag hält je nach den Umständen verschiedene Mengen Zink, nicht durch Kali zu entziehen, auch Wasser, welches bei 150° noch nicht entweicht. H. ROSE (*Pogg.* 101, 503).

Silber und Kadmium.

Silberkadmium. — Die aus 2 Th. Silber und 1 Th. Kadmium gebildete Legirung ist vollständig hämmerbar, sehr hart und sehr zähe; die

aus gleichen Th. der beiden Metalle ist ebenfalls hämmerbar, aber weniger zähe; die aus 1 Th. Silber und 2 Th. Kadmium ist spröde. Wood (*Chem. News* 6, 135; *J. B.* 1862, 169).

Silber und Zinn.

A. *Silberzinn.* — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. Gehlen. 1 Th. Silber bildet mit 1/4 Zinn ein hartes, mit 2 Zinn nach Gehlen ein geschmeidiges Gemisch. Die Verbindung hat eine das Mittel übersteigende Dichtigkeit, körniges Gefüge und oxydirt sich leicht. Durch Destillation der gefeilten Legirung mit Quecksilberchlorid läßt sich die Scheidung des Silbers vom Zinn am besten bewerkstelligen. Berzelius (*Lehrb.*).

Spec. Gew. der Silberzinnlegirungen nach Mathiessen u. Holzmann (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 113). (Ag = 108, Sn = 116; das spec. Gew. des Wassers bei 0° im Vacuum = 1; die Wägungen sind auf das Vacuum reducirt):

Ag^4Sn	9,953	bei 14,8°	$AgSn^2$	8,223	bei 16,3°	$AgSn^9$	7,551	bei 18,8°
Ag^2Sn	9,507	12,9°	$AgSn^3$	7,963	19,3°	$AgSn^{18}$	7,421	18,6°
Ag Sn	8,828	13.9°	$AgSn^6$	7,666	18,4°			

Ueber eine im Handel vorkommende Legirung aus 61,1 Proc. Zinn, 38,8 Silber, 0,1 Kupfer bestehend, welche zum Plombiren der Zähne dient, liegt eine Mittheilung (*Chem. News* 21, 105; *J. B.* 1870, 1098) vor.

B. *Zinnsaures Zinnsilberoxydul?* — *Silberpurpur.* — 1. Man bereite folgende 3 Lösungen: *α.* 4,5 Loth (67,5 g) Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. mit 27 Loth Wasser verdünnt, in einer zu 3/4 damit gefüllten, mit kaltem Wasser umgebenen Flasche mit 1 Loth feinzerschnittenem Zinn unter öfterm Schütteln 24 Stunden lang zusammengestellt, dann vom ungelöst gebliebenen Zinn abgegossen und mit 16 Pfund und 28 Loth (8420 cbcm) Wasser verdünnt. — *β.* 30 Gran (1,875 g) Silber in Salpetersäure gelöst, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit, und in 30 Loth Wasser gelöst. — *γ.* 180 Gran reines Vitriolöl mit 7½ Loth Wasser verdünnt. — Zuerst gießt man unter Umrühren *β* in *α*; die Flüssigkeit wird nach einigen Minuten gelb, dann braun, dann braunroth, dann dunkelpurpurbraun. Sobald sie nicht mehr dunkler wird, fügt man *γ* unter Umrühren hinzu. (Ohne den Zusatz von *γ* würde das Gemisch allmählich blaßgelb werden mit nur geringem Niederschlag). Es setzt sich ein dunkelpurpurbrauner Niederschlag ab, den man aussüßt und trocknet. — Dieser Purpur färbt die Glasflüsse nicht. Fricke (*Pogg.* 12, 285). — Man kann auch die Flüssigkeit *α*, welche salpeters. Zinnoxydul enthält, durch Fällen von Zinnchlorür mit etwas überschüssigem salpeters. Bleioxyd bereiten: das unzersetzt bleibende Bleisalz macht die Flüssigkeit haltbarer. Fischer. — 2. Salpeters. Silberlösung, mit Ammoniak übersättigt, dann mit Zinnchlorür gemischt, liefert einen braunschwarzen Niederschlag. — Der Silberpurpur wird nicht verändert durch Ammoniak oder kochende Salzsäure. Fischer (*Schw.* 56, 368). — Nach Schulz verhält sich wenigstens der nach (1) dargestellte Niederschlag gegen Salzsäure und Ammoniak ganz wie der nach (4) bereitete. — 3. Die mit Zinnoxydul völlig gesättigte, salpetrigsäurefreie verdünnte Salpetersäure färbt sich, wenn sie allmählich in salpeters. Silberoxydlösung getropft, dann durchgeschüttelt wird, beim Stehen gelb, bräunlich, zuletzt dunkelpurpurbraun. Aus etwas concentrirteren Gemengen scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Berzelius. — 4. Man zerrührt Zinnoxydulhydrat mit Wasser zur dünnen Milch und setzt neutrales wässriges salpeters. Silberoxyd hinzu. Der entstehende dunkelbraune Körper setzt sich bei schwachem Erwärmen (bis 20°) ab, die Flüssigkeit ist bei überschüssiger Silberlösung zinnfrei. Auch bei sehr überschüssiger Silberlösung setzt sich der Niederschlag leicht ab, ist dann aber mehr rothbraun und kaum mit obiger Verbindung identisch. —

Nach dem Trocknen auf der Oberfläche und auf dem Bruche metallglänzend bronzeähnlich, hart und spröde, gepulvert fast schwarz. Die bei 100° getrocknete Verbindung verliert beim Glühen 4,57 Proc. an Gewicht unter stellenweiser Abscheidung von Silber. — Kalte verdünnte Salpetersäure nimmt in 24 Stunden alles Silber auf und läßt alles Zinn als Oxyd; heiße conc. wirkt schneller ebenso: $Ag^4O,SnO,3SnO^2 + 6H.O.NO^2 = 4Ag.O.NO^2 + 4SnO^2 + N^2O^3 + 3H^2O$. Salzsäure färbt die Verbindung heller, beim Erhitzen scheidet sie Silber ab und bildet Zinnchlorid und -Chlorür. Kochende verdünnte Schwefelsäure zersetzt in Zinnoxyd, schwefels. Zinnoxydul, schwefels. Silberoxyd und Silber. Kochende conc. Schwefelsäure löst leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure. Conc. Ammoniak zieht bei 60 bis 70° nur Silberoxyd aus und läßt einen silberhaltigen Rückstand von Zinnoxydul und Oxyd. Kalilauge entzieht der Verbindung nur Zinnoxyd. H. Schulz (*Ueber eine dem Goldpurpur analoge Silberverbind.*, Göttingen, 1857; *J. B.* 1857, 257).

			Schulz (Mittel).
4 Ag	432	39,77	39,6
4 Sn	472	43,46	43,4
8 O	128	11,77	12,0
3 H^2O	54	5,00	4,6
$Ag^4O,SnO,3SnO^2,3H^2O$	1086	100,00	99,6

Eine Zinnstange, in die Lösung von 1 Th. Silbersalpeter in 12 Wasser getaucht, schwärzt sich sogleich und bekommt einen grauen Bart, von welchem aus gegen die Oberfläche weiße Theilchen strahlen, die dem Zinnoxyd ähnlich sind, sich aber im Sonnenlichte verdunkeln und dunkelviolett färben. Fechner (*Pogg.* 47, 1).

C. *Fluorsilber-Zinnfluorid.* — Weniger zerfließlich als Fluorsilber, doch hinreichend, um nicht genau meßbar zu sein. Die Krystalle erscheinen als etwa quadratische Prismen mit einer Zuspitzung durch eine Pyramide, deren Flächen sich unter einem Winkel von 127—130° gegen einander neigen. Versuche, um den optischen Charakter der Substanz zu bestimmen, glückten nicht vollständig; doch schienen sie der Annahme, daß das Salz optisch einaxig, also tetragonal sei, nicht eben günstig. Schmilzt unter 100°. Verliert nur unter gleichzeitiger Fluorwasserstoffentwicklung das Wasser. — Aus einer übersättigten Lösung wurden einmal flache rectanguläre Krystalle erhalten, abweichend in Form und den optischen Eigenschaften, wahrscheinlich wasserärmer, obwohl sie wegen anhängender Mutterlauge dieselbe Zusammensetzung ergaben. Marignac (*Ann. min.* [5] 15, 270; *J. B.* 1859, 113).

			Marignac.
2 Ag	216	41,54	41,08
Sn	118	22,69	23,36
6 F	114	21,92	
4 H^2O	72	13,85	
$2AgF,SnF^4,4H^2O$	520	100,00	

Silber und Thallium.

Silberthallium läßt sich wie Silberblei cupelliren. Crookes.

Silber und Blei.

A. *Silberblei.* — Beide Metalle lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen, doch sind die Legirungen nicht homogen. — $Ag^{20}Pb$ ist ziemlich weiß, im Bruche grau, wenig hämmerbar. — $Ag^{12}Pb$ ist platinfarben, von feinkörnigem Bruche, verändert sich rasch an feuchter Luft. — $Ag^{10}Pb$ ist grauweiß, im Bruche grau, zieht sich, wie auch die vorhergehenden, beim Erstarren stark zusammen, wird an der Luft erhitzt violettblau und giebt nahe bei seinem Schmelzpuncte eine blumenkohlähnliche Masse, aus 83,1 Proc. Silber, 13,5 Bleioxyd, 2,3 Blei bestehend. — Ag^4Pb ist bläulichgrau, ziemlich ductil, wird durch feuchte Luft und Schwefelwasserstoff rasch angegriffen, schmilzt nahe bei Kirschrothgluth. — Ag^2Pb^{15} mit einem Silbergehalt von 6,5 Proc. zeigt nach ruhigem Abkühlen in einer U-röhre in der Biegung einen Silbergehalt von nur 2,65, am Ende des eines Schenkels von 10,15, am Ende des anderen von 8,4 Proc. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 39, 163; *J. B.* 1853, 730). — Das Blei des Silberbleis verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in verglastes Oxyd und disponirt auch die übrigen etwa mit dem Silber verbundenen unedlen Metalle, wie Kupfer, sich zu oxydiren, mit dem Bleiglase zu vereinigen und im geschmolzenen Zustande in die poröse Unterlage, die *Capelle*, zu dringen. *Cupellation, Abtreiben.* — Ein Gemisch aus viel Blei und wenig Silber setzt, nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, körnige Krystalle von fast silberfreiem Blei ab, während die silberreichere Legirung noch flüssig bleibt. PATTINSON (*J. pr. Chem.* 10, 321). S. Darstellung (III, 203 u. 898). — Wird dünn ausgewalztes Silberblei den Dämpfen von Essigsäure und zugleich der Kohlensäure und Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das Blei in Bleiweiß, worauf verdünnte Essigsäure fast reines Silber zurückläßt. BAUER (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 453). — Beim Fällen der salpeters. Silberlösung durch Blei erhält man Bleisilber. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 224).

Spec. Gew. der Silberbleilegirungen nach MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 114), (Ag = 108, Pb = 207,4; das spec. Gew. des Wassers bei 0° im Vacuum = 1; die Wägungen sind auf das Vacuum reducirt):

Ag^4Pb	10,800	bei 13,5°	AgPb	11,054	bei 12,5°	$AgPb^{10}$	11,285	bei 22,2°
Ag^2Pb	10,925	13,8°	$AgPb^2$	11,144	18,2°	$AgPb^{25}$	11,334	20,6°
			$AgPb^4$	11,196	21,0°			

B. *Silberbleioxyd.* — 1. Wird wässriges salpeters. oder essigs. Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so wird letzteres auch bei Lichtabschluß ganz schwarz und nimmt wechselnde Mengen Bleioxyd auf, ohne alles Blei aus der Lösung abzuscheiden. H. ROSE (*Pogg.* 101, 505). — 2. Ein wässriges Silbersalz mit überschüssigem Bleisalz gemischt, giebt mit Kali einen gelben Niederschlag, welchem sich durch Behandeln mit mehr Kali das Bleioxyd entziehen läßt. WÖHLER (*Pogg.* 41, 344). Einen ähnlichen Niederschlag erzeugt salpeters. Silberoxyd in einer kalischen Bleioxydlösung. Diese Niederschläge haben eine nach den Umständen wechselnde Zusammensetzung. H. ROSE. Der von WÖHLER analysirte war $Ag^2O,2PbO$, ROSE fand in verschiedenen Niederschlägen gleiche Atome beider Oxyde und 7 At. Ag^2O auf 2 At. PbO. — Die gelben Niederschläge schwärzen sich am Lichte, zerfallen beim Glühen in Bleioxyd und Silber, werden beim Glühen in Wasserstoff zu leicht schmelzbarem Silberblei reducirt und lösen sich sehr leicht in Salpetersäure, nicht in Kali. WÖHLER.

C. *Schwefelsilberblei.* — Bleiglanz, mit Schwefelsilber im Kohlentiegel weißgeglüht, liefert neben metallischem Silber ein feinkörniges, dem Bleiglanz ähnliches Schwefelsilberblei. FOURNET. — Fast aller Bleiglanz ist silberhaltig.

D. *Unterschwefligsaures Silberbleioxyd.* — Wässriger unterschwefligs. Silberoxyd-Kalk giebt mit salpeters. Bleilösung einen weißen Niederschlag. HERSCHEL.

E. *Selensilberblei.* — Der *Naumannit* krystallisirt in Würfeln. Kommt auch derb, körnig und in Platten vor. Spec. Gew. 8. Härte 2,5. Metallglänzend eisenschwarz. Die Zusammensetzung variirt bedeutend, von 26 bis $^2/_5$ At. Silber auf 1 At. Blei. S. die Analysen von G. Rose (*Pogg.* 14, 471); Rammelsberg (*Handwörterb.* 2. Suppl., 127; *Handb. d. Mineralchem.*, Leipzig 1860, 34). Auch in Dana's *Syst.* 5. Ed. 39.

F. *Salpetersaures Silberbleioxyd.* — Man erhitzt die gemischten Lösungen zum Sieden und läßt die conc. Flüssigkeit im Vacuum erkalten, wobei sie hexagonale Krystalle liefert. Stürenberg (*Arch. Pharm.* 143, 12; *Chem. Centr.* 1870, 516).

			Stürenberg (Mittel).
Ag^2O	232	34,58	36,66
PbO	223	33,11	32,98
2 N^2O^5	216	32,31	32,25
$2Ag.O.NO^2,Pb.O^2.(NO^2)^2$	671	100,00	101,89

G. *Salpetersaures Silberbleioxyd mit Jodsilber.* — a. $8Ag.O.NO^2,Pb.O^2.(NO^2)^2,4AgJ$. — Durch unvollständiges Sättigen einer siedenden Silbersalpeterlösung mit Jodblei und Erkälten der heiß filtrirten Flüssigkeit. — Wohl ausgebildete, tetragonale, farblose Säulen. — Zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Jodblei. Stürenberg. — b. $2Ag.O.NO^2,Pb.O^2.(NO^2)^2,2AgJ$. — 1. Bildet sich bei anhaltendem Kochen von a mit Jodblei, doch wird es so nicht rein erhalten, weil beim Erkalten gleichzeitig salpeters. Silberoxyd und salpeters. Bleioxyd niederfallen. — 2. Versetzt man eine Lösung, die gleichzeitig a und b enthält, mit Weingeist, so fällt vorzugsweise Salz a als farbloser krystallischer Niederschlag zu Boden, während b beim Stehen der Lösung in sehr schönen hexagonalen Prismen krystallisirt. — Bildet mit salpeters. Silberoxyd die Verbindung $2Ag.O.NO^2,AgJ$ (III, 959). Stürenberg.

	a.		Stürenberg. (Mittel).
4 Ag^2O	928	35,29	35,15
PbO	223	8,44	8,43
5 N^2O^5	540	20,53	20,63
4 AgJ	940	35,74	35,77
$8Ag.O.NO^2,Pb.O^2.(NO^2)^2,4AgJ$	2631	100,00	99,98

	b.		Stürenberg. (Mittel).
Ag^2O	232	20,35	20,26
PbO	223	19,48	19,43
2 N^2O^5	216	18,95	18,82
2 AgJ	470	41,22	41,36
$2Ag.O.NO^2,Pb.O^2.(NO^2)^2,2AgJ$	1141	100,00	99,87

Die Bestandtheile können natürlich auch in anderer Weise verbunden gedacht werden. S. M. J.

H. *Schwefelantimonsilberblei.* — a. $5[Pb,Ag^2]S,2Sb^2S^3$. — Der *Freieslebenit* krystallisirt in monoklinischen Krystallen von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptaxe liegen $\infty P\grave{\infty}$, ∞P, $\infty P^4/_3$, $\infty P\infty$, letztere Fläche vorherrschend entwickelt, außerdem noch andere Prismen. Oben mehrfache Domen und Hemipyramiden, so wie das basische Pinakoid. — $0P : \infty P\infty = 123^\circ 55'$; $0P : {}^1/_2 P\grave{\infty} = 156^\circ 8'$; $0P : 2P\grave{\infty} = 118^\circ 21'$; $0P : P\grave{\infty} = 137^\circ 10'$; $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinodiagonale) $= 119^\circ 12'$; $\infty P^4/_3 : \infty P^4/_3 = 132^\circ 48'$. Die Prismen längsgestreift. Spaltbar vollkommen nach ∞P. Spec. Gew. 6 bis 6,4. Härte 2 bis 2,5. Metallglänzend stahlgrau. Analysen: Wöhler (*Pogg.* 46, 146); Escosura (*Ann. min.* [5] 8, 495); v. Payr (*Jahrb. Min.* 1860, 579). Auch in Dana's *Syst.* 5. Ed. 93. — b. Ag^2S,PbS,Sb^2S^3. — Die *Brongniardit* krystallisirt in grauschwarzen, wie Bournonit glänzenden Würfeloktaedern von 5,95 spec. Gew., Härte über 3. Hält kleine Mengen Kupfer, Eisen und Zink. S. die Analyse von Damour (*Ann. min.* [4] 26, 227; *Dana's Syst.* 5. Ed. 90).

Silber und Eisen.

A. *Silbereisen.* — Beim Zusammenschmelzen beider Metalle erhält man eine untere Lage von $^1/_{320}$ Eisen haltendem, vom Magnete anziehbarem Silber, und eine obere Lage von $^1/_{80}$ Silber haltendem Eisen, welches sehr hart und von dichterem Gefüge als reines Eisen ist. Morveau. — Das Eisen läßt sich dem Silber nicht durch Schmelzen an der Luft oder durch Cupelliren entziehen, dagegen durch Schmelzen mit Borax und Salpeter, oder durch Schmelzen mit Schwefelblei und Cupellation des hierbei erzeugten Silberbleis.

B. *Eisenoxydoxydul-Silberoxydul.* — $Ag^4O,2FeO,Fe^2O^3$. — Eine Eisenvitriollösung nimmt etwas Silberoxyd auf; färbt mehr eingetragenes Silberoxyd schwarz und reducirt es dann unter Bildung von basisch-schwefels. Eisenoxyd zu Metall. Bei noch mehr Silberoxyd ist der schwarze Niederschlag beständiger, die Lösung eisenfrei und hält schwefels. Silberoxyd. Feuchtes kohlens. Silberoxyd verhält sich ähnlich. H. Rose. Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Silberlösung eine unzureichende Menge Eisenvitriol, so erhält man einen schwarzen körnigen Niederschlag. Fischer (*Schw.* 56, 361). H. Rose (*Pogg.* 101, 323; *J. B.* 1857, 253), welcher so stark färbt, daß dadurch noch 1 Th. Eisenvitriol in 1 Million Th. Wasser, sowie sehr kleine Mengen Silberoxyd erkannt werden können. Verdünnte Lösungen von Eisenvitriol reduciren aus salpeters. Silberoxyd erst nach einiger Zeit Silber; die schwarze Verbindung erscheint aber, sobald die Flüssigkeit etwas alkalisch gemacht wird. Hierzu dienen außer Ammoniak Kali, Natron, kohlens. oder halbgesättigt-kohlens. Alkalien, Borax, $^2/_3$-gesättigt orthophosphors. Natron, (pyro- oder metaphosphors. Natron fällen mehr braun), Baryt- oder Kalkwasser, kohlens. Baryt oder Kalk, Magnesia, basisch-kohlens. Magnesia (nicht Magnesit); Zink- und Bleioxyd, so wie ihre kohlens. Salze wirken erst nach längerer Zeit, essigs. Kali erst nach sehr langer Zeit und äußerst schwach. — In einer Mischung von essigs. Eisenoxydul und salpeters. Silberoxyd bildet sich etwas des schwarzen Niederschlags, welcher unter diesen Umständen allmählich zu weißem Silber wird; in einer Mischung von essigs. Eisenoxydul und essigs. Silberoxyd bildet sich die schwarze Fällung weit schneller und wird langsam zu Silber reducirt. H. Rose. — Tief schwarz, stark abfärbend, nimmt beim Reiben im Achatmörser Metallglanz und Eisenfarbe an. Luftbeständig. — Hält luftrocken 12,5 bis 13,5 Proc. Wasser, bei 100° getrocknet noch etwa 5 Proc. — Bei sehr schwachem Glühen im Kohlensäurestrom verliert die luftrockne Substanz nur Wasser, durch starkes Glühen wird sie zu Silber und Eisenoxyd, im Wasserstoffstrome wird sie, anscheinend bei etwas niedrigerer Temp. als die Eisenoxyde reducirt. H. Rose. — Salzsäure zersetzt leicht zu Eisenchlorid und röthlichgrauem Chlorsilber, bei dessen Auflösung in Ammoniak Silber bleibt. Hiernach scheint die Verbindung Silberoxydul zu halten. Fischer. — Mit sehr verdünnter Salzsäure längere Zeit in Berührung liefert die Verbindung ein Filtrat, das Eisenoxyd und -Oxydul hält, und einen violetten Rückstand, aus welchem Ammoniak Chlorsilber zieht mit Hinterlassung von sehr wenig Silber. Essigsäure zersetzt unter Bildung von essigs. Eisenoxyd und essigs. Silberoxyd. Der hellgraue Rückstand bleibt im Wasser lange vertheilt, mit verdünnter Salzsäure bildet er violettes Chlorsilber, das, mit Ammoniak behandelt, viel Silber läßt. Sehr verdünnte Salpetersäure löst unvollständig, bildet aber über dem Ungelösten eine braune Zone, starke Säure löst beim Erwärmen leicht. Mit viel Salzsäure versetzte Natriumgoldchloridlösung bildet ein rothes Gemenge von Chlorsilber und Gold, und zwar reduciren 3 At. der

Verbindung etwa 4 At. Gold. H. Rose. Ammoniak zieht etwas Silberoxyd aus und fällt die Verbindung gelbbraun. Fischer. Hält auf 1 At. Silber 1,06 Eisen und 1,6 At. Sauerstoff (Rechn. 1 und 1,5). H. Rose u. Oesten.

C. *Eisenoxyd-Silberoxydul.* — Man fügt zu einer sehr überschüssigen Lösung von reinem Silberoxyd in Ammoniak wässrigen Eisenvitriol, läßt absitzen (nach 24 oder 26 Stunden deuten kleine Gasbläschen auf anfangende Zersetzung), wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Vacuum, dann bei 100°, bei welcher Temp. die Verbindung indeß noch Wasser zurückhält. Aus mit viel Salzsäure versetzter Natriumgoldchloridlösung scheiden 3 At. der Verbindung etwa 2 At. Gold. Wenige Tropfen verdünnter Salpetersäure scheiden sogleich Eisenoxyd ab, welches also in der Verbindung fertig gebildet vorhanden sein muß. H. Rose.

	Bei 110°.		Rose.
Ag^2O	232	76,32	75,25
FeO	72	23,68	22,20
Wasser			2,55
Ag^4O,Fe^2O^3	304	100,00	100,00

D. *Kohlenstoffsilbereisen.* — Durch Zusammenschmelzen von 500 Th. Stahl mit 1 Silber wird derselbe härter, ohne beim Schmieden oder Härten zu bersten. *Silberstahl.* — Schmelzt man 1 Th. Silber mit 160 bis 300 Stahl zusammen, so bleibt ein Theil des Silbers unverbunden und schwitzt theils beim Erstarren, theils beim Schmieden in Tröpfchen aus; auch ist diese Masse feinfaserig und rostet leicht. Faraday u. Stodart (*Gilb.* 66, 193; *Ann. Chim. Phys.* 21, 64). Fischer (*Gilb.* 69, 260). Schmelzt man Gußstahl das eine Mal α für sich im verschlossenen Tiegel, das andere Mal β mit 1/500 Silber, so zeigen beide dieselben Eigenschaften, die größere Güte und Dichtigkeit rührt nicht vom Silberzusatz, sondern von der vermehrten Dichtigkeit durch das Umschmelzen her. Beide zeigen gestricktes Ansehen, nach dem Härten dieselbe Härte und denselben dichten, nicht körnigen Bruch; spec. Gew. im gehärteten Zustande von α 7,7647, von β 7,9024; im ungehärteten Zustande von α 8,0923, von β 8,0227; Kohlenstoffgehalt von α 1,7776 Proc., von β 1,6592 Proc. Elsner (*J. pr. Chem.* 20, 110). Derselben Ansicht ist Schauer (*Das.* 20, 113).

E. *Schwefeleisensilber.* — a. $2Ag^2S,FeS^2$. — Versetzt man in Wasser vertheiltes Schwefeleisennatrium (III, 391) unter fleißigem Umschütteln mit einer titrirten Silberlösung, so verschwindet das Silber schnell aus der Lösung, bis auf 1 At. Schwefeleisennatrium 4 At. salpeters. Silber zugesetzt sind. Dabei geht alles Natrium und die Hälfte des Eisens als salpeters. Salz in Lösung und zwar das Eisen als Oxydulsalz: $Na^2S,Fe^2S^3 + 4Ag.O.NO^2 = 2Na.O.NO^2 + Fe.O^2.(NO^2)^2 + 2Ag^2S,FeS^2$. — Der unlösliche Rückstand bildet ein völlig homogenes, schwarzes Krystallpulver, das auf 1 At. Eisen 4 At. Silber hält. Schneider (*Pogg.* 138, 305; *J. B.* 1869, 199). — b. Ag^2S, Fe^2S^3. — Verfährt man nach a unter Anwendung von Schwefeleisenkalium d (III, 382), so verschwindet auch hier das Silber aus der Flüssigkeit, jedoch nur bis auf 1 At. Schwefeleisenkalium sehr nahe 2 At. salpeters. Silberoxyd verbraucht sind. Die Lösung hält dann außer etwas Silber und Eisen nur salpeters. Kali: $K^2S,Fe^2S^3 + 2Ag.O.NO^2 = Ag^2S,Fe^2S^3 + 2K.O.NO^2$. Aus 1 Th. Kaliumsalz werden 1,4 Th. Silbersalz erhalten (Rechn. 1,42). Mehr Silberlösung wirkt zwar weiter zersetzend, aber äußerst langsam. Beim Zusammentreffen mit der Silberlösung färbt sich das anfangs rothbraune Schwefeleisenkalium schnell dunkler und wird allmählich zu langen braunschwarzen Nadeln, welche Pseudomorphosen nach der Kaliumverbindung, durchaus homogen und wie diese biegsam sind. Unter dem Mikroskop reflectiren sie braunes Licht.

Bei mittlerer Temperatur an trockner Luft unveränderlich, erhalten sie an feuchter Luft rostbraune Flecke, wahrscheinlich in Folge theilweiser Oxydation des Schwefeleisens. — Die Verbindung schmilzt in der Glühhitze unter Abgabe von Schwefel; der Rückstand ist nach dem Erstarren ziemlich hart, auf dem Bruch schwach metallglänzend und scheint ein Gemenge von Silber und Eisensulfür zu sein. — Verdünnte Salzsäure greift bei gewöhnlicher Temp. kaum an, conc. zersetzt, besonders schnell beim Erwärmen, unter Schwefelwasserstoffentwicklung. SCHNEIDER.

	b. Bei 110°.		SCHNEIDER.
2 Ag	216	47,38	46,94
2 Fe	112	24,56	23,74
4 S	128	28,06	27,11
Ag^2S,Fe^2S^3	456	100,00	97,79

c. $Ag^2S,3FeS,FeS^2$. — *Sternbergit.* Die Krystalle bilden rhombische Tafeln durch Vorherrschen von 0P. Außerdem die Pyramiden P und 2P, mehrere Domen und das Brachypinakoid $\infty P\breve{\infty}$. — $\infty P : \infty P = 119°30'$; $0P : P\breve{\infty} = 124°49'$; $0P : P = 121°$; $0P : 2P = 106°43'$; $0P : 2P\breve{\infty} = 120°48'$. Das basische Pinakoid nach der Makrodiagonale, die seitlichen Flächen horizontal gestreift. Spaltbar ausgezeichnet nach der Basis. Die eingewachsenen Krystalle zu rosetten- oder fächerartigen Gruppen vereinigt. Bisweilen Zwillinge nach ∞P. Spec. Gew. 4,22. Härte 1 bis 1,5. Tombakbraune, undurchsichtige, dünne biegsame Platten. Analysirt von ZIPPE (*Pogg.* 27, 690; *Dana's Syst.* 5. Ed. 54). — d. Der *Argentopyrit* von SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN (*Gött. Nachr.* 1866, Nr. 2; *J. B.* 1866, 915), ebenfalls Silber, Eisen und Schwefel und zwar in den Verhältnissen $Ag^2S,3Fe^2S^3$ haltend, ist nach TSCHERMAK (*Wien. Akad. Anz.* 1866, 165) kein selbständiges Mineral, sondern nur eine Pseudomorphose.

F. *Eisenzinkoxyd-Silberoxydul.* $Ag^4O,7ZnO,Fe^2O^3$. — Beim Schmelzen eines getrockneten, aus Schwefelsilber, -Zink und -Eisen bestehenden Niederschlags mit salpeters. und kohlens. Natron fand sich über dem Silber eine nicht homogene Kruste, und auf dieser ein feines homogenes schön lachsfarbenes Mehl. Letzteres wurde durch Glühen nicht verändert. Es hielt nach Abzug von 5,62 Proc. in Säure Unlöslichem 12,89 Eisenoxyd, 49,17 Zinkoxyd und 37,94 Silberoxydul (Rechn. 13,6; 48,3; 38,1). LENSSEN (*J. pr. Chem.* 85, 96; *J. B.* 1862, 227).

Silber und Kobalt.

A. *Kobaltoxyd-Silberoxydul.* — 1. Feuchtes Silberoxyd mit conc. wässrigem schwefels. Kobaltoxydul übergossen, wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller schwarz und fällt, wenn es überschüssig bleibt, alles Kobalt aus der Lösung. — 2. Aus einem wässrigen Gemisch von schwefels. Kobaltoxydul und salpeters. Silberoxyd fällt wenig Ammoniak dieselbe Verbindung als blaugrünlichen, dann schwarzen Niederschlag. — Entwickelt nach dem Trocknen in Berührung mit Salzsäure Chlorgeruch. Nach (1) hält die Verbindung bis 2,26 Proc. SO^3; nach (2) ist sie schwefelsäurefrei; in beiden Fällen hält sie annähernd Ag^4O,Co^2O^3. H. ROSE (*Pogg.* 101, 497).

B. *Salpetrigsaures Kobalt-Silberoxyd-Ammoniak.* — *Salpetrigs. Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigs. Silberoxyd.* ERDMANN. — Aus der Lösung des entsprechenden Kalisalzes (III, 510) fällt salpeters. Silberoxyd einen gelben oder orangefarbenen Niederschlag, der aus heißem Wasser in orangegelben Blättern, zuweilen auch in Krystallen anschießt, die Nägeln, Meißeln und Kreuzen ähnlich sind. Später erscheint salpetrigs. Silberoxyd in weißen Nadeln. Das bei 100° getrocknete Salz zersetzt sich bei vorsichtigem Glühen mit einiger Heftigkeit unter Bildung gelber Dämpfe und einer silberweißen, bei weiterem Erhitzen schwarz werdenden Masse. O. L. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 97, 409; *J. B.* 1866, 250).

			Erdmann.
4 NH^3	68	8,83	
Ag^2O	232	30,13	29,4
Co^2O^3	166	21,56	21,7
4 N^2O^3	304	39,48	
$4NH^3,Ag^2O,Co^2O^3,4N^2O^3$	770	100,00	

C. *Schwefligsaures Silberoxyd-Kobaltoxyd.* — *Kobaltsvafvelsyrlig Silfveroxyd.* — Wird bisweilen unter denselben Bedingungen wie das folgende Salz erhalten, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure und salpeters. Silberoxyd. Die Eigenschaften sind die des folgenden. Berglund.

D. *Schwefligsaures Silberoxyd-Kobaltoxyduloxyd.* — *Kobaltsvafvelsyrlig Silfveroxyd-Kobaltoxydul.* — Man löst etwa gleiche Theile von Kobaltchlorür, essigs. Kobaltoxydul oder einem anderen Kobaltoxydulsalz und von Salmiak in möglichst wenig Wasser, versetzt das Gemisch mit sehr überschüssigem Ammoniak, filtrirt, wobei die Flüssigkeit dunkelbraun wird und gewöhnlich sich hinreichend oxydirt, und fällt durch Einleiten von schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit auch nach dem Schütteln darnach riecht, gelbes undeutlich krystallisches schwefligs. Ammonium-Kobaltoxyduloxyd, $(NH^4)^2.O^2.SO,2Co.O^2.SO,Co^2.O^6.(SO)^3,14H^2O$, welches durch Waschen mit Wasser zu reinigen ist. Die Lösung dieses Salzes in Salpetersäure giebt mit salpeters. Silberoxyd eine gelbrothe, völlig amorphe Fällung von D. — Löst sich nicht in Salpetersäure. Durch Behandlung des in Wasser vertheilten Salzes mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff wird das Silber abgeschieden und eine braune, nach schwefliger Säure riechende Lösung erhalten. Letztere liefert beim Verdunsten oder bei Zusatz von Weingeist anscheinend hauptsächlich das Salz, $3Co.O^2.SO,Co^2.O^6.(SO)^3$. Berglund (*Bidrag til Känned. om Svafvelsyrlighetens Dubbelsalter*, Lund 1873, 32).

	C.		Berglund. (Mittel).
6 Ag	648	52,00	51,50
2 Co	118	9,47	10,68
6 SO^2	384	30,82	30,22
6 O	96	7,71	
$3Ag^2.O^2.SO,Co^2.O^6.(SO)^3$	1246	100,00	

	D.		Berglund. (Mittel).
4 Ag	432	39,66	39,15
3 Co	177	16,25	16,77
6 SO^2	384	35,27	35,22
6 O	96	8,82	
$2Ag^2.O^2.SO,Co.O^2.SO,Co^2.O^6.(SO)^3$	1089	100,00	

Die gefundenen Zahlen sind relative, d. h. ohne Rücksicht auf den Wassergehalt der Salze berechnet. Salz D. scheint indessen 9 Mol. Wasser zu halten, da die Analysen im Mittel 13,41 Proc. Verlust, zwei directe Versuche 13,07 Proc. Wasser (Rechn. 12,95) ergaben.

Silber und Nickel.

Silbernickel. — Beide Metalle vereinigen sich nur schwierig und unvollkommen, Lampadius, zu einer dehnbaren Legirung. — Durch Zusammenschmelzen von Silber mit sehr wenig Eisen, Kobalt und Nickel (z. B. 0,35 Proc. Fe, 0,2 Co, 0,05 Ni) lassen sich völlig weiße Legirungen von auffallender Härte darstellen. Barruel (*Compt. rend.* 35, 759; *J. B.* 1852, 769).

Silber und Kupfer.

A. *Silberkupfer.* — Findet sich in der Natur. — Zusatz von Kupfer macht das Silber härter, zäher, klingender und weniger der Abnutzung unterworfen, ohne die Dehnbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen, daher zur Verarbeitung bestimmtes Silber fast jederzeit mit Kupfer vermischt *(legirt)* wird. Der *Feingehalt* legirten Silbers wird nach Tausendtheilen seines Gewichts bezeichnet. Durch die Legirung wird die Farbe des Silbers desto mehr ins Rothe gezogen, je höher die Menge des zugesetzten Kupfers steigt, doch ist selbst die Mischung von 1 Th. Silber mit 4 Th. Kupfer noch nicht ganz kupferroth; die Schmelzbarkeit nimmt zu; die Dehnbarkeit vermindert sich, doch so, daß die Bearbeitung noch gut von Statten geht. Das legirte Silber läuft beim Gießen besser in die Formen und liefert leichter einen dichten, blasenfreien, dünnen und scharf ausgebildeten Guß als Feinsilber; auch besitzt das legirte Silber dem reinen gegenüber nicht nur an und für sich eine größere Härte, sondern auch die Eigenschaft, seine Härte und Steifheit durch Bearbeitung in höherem Grade zu vermehren. Endlich ist die absolute Festigkeit im legirten Silber außerordentlich vergrößert. Drähte aus Silber von 0,750 Feingehalt tragen, auf den Querschnitt von 1 qcm berechnet, 6280 bis 9230 k wenn sie hartgezogen, 3875 bis 4815 k wenn sie durch Ausglühen weich gemacht sind. Karmarsch.

Der Silbergehalt der Legirungen vertheilt sich während ihres Erstarrens ungleich, so daß sich an verschiedenen Stellen eines gegossenen Stückes Differenzen von 0,002 bis 0,015 im Feingehalt zeigen. Nur die Legirung Ag^6Cu^4 von 0,718 Feingehalt, welche 9,9045 spec. Gew. besitzt, ist homogen. Bei geringerem Silbergehalt ist die Oberfläche silberreicher, bei größerem silberärmer als das Innere. Levol (*Ann. Chim. Phys.* [3] 36, 193; *Bull. de la Soc. d'Encourag.*, Avril 1855; *J. B.* 1852, 767; 1855, 850). Die äußere Schicht der Silbermünzen ist etwas silberärmer als der Kern, nach van Riemsdyk (*Arch. néerland. des scienc. exact. et nat.* 3, 357; *J. B.* 1868, 916), weil beim Laminiren und Anwärmen Sauerstoff aufgenommen und theils im Silber gelöst, theils als Kupferoxyd beigemengt bleibt. In einer 7 k schweren Silbermasse, durch Destillation von Silberamalgam erhalten und nur durch Kupfer verunreinigt, fanden sich Höhlungen mit morgenrothen Krystallen, 70,65 Proc. Silber haltend. Hahn (*Berg- u. hüttenm. Zeit.* 29, 65; *Chem. Centr.* 1870, 148). Legirtes Silber von 0,200 bis 0,600 Feingehalt ist im glühenden Zustande so spröde, daß es sich pulvern läßt. Karmarsch. Der Abnutzung unterliegt stärker legirtes Silber weniger als feines, doch tritt bei 0,312 Feingehalt die kleinste Abnutzung, bei geringerem Feingehalt wieder etwas größere ein. Karmarsch.

Spec. Gew. des Silbers von verschiedenem Feingehalt.

Nach K. Karmarsch (*Handb. der mechan. Technologie.* 4. Aufl., Hannover 1866, 1, 67).

Guß, Draht oder Blech.			Geldstücke.	
Feingehalt.		Spec. Gewicht.	Feingehalt.	Spec. Gewicht.
0,993	Gewalztes Blech	10,523—10,534	0,993	10,458—10,539
"	Draht	10,422	0,923	10,345—10,374
0,875	Blech	10,215—10,262	0,900	10,271—10,317
"	Draht	10,228	0,868	10,250—10,265
0,812	Gegossen	9,931	0,833	10,189—10,237

Guß, Drath oder Blech.			Geldstücke.	
Feingehalt.		Spec. Gewicht.	Feingehalt.	Spec. Gewicht.
0,812	Gehämmert (Löffel)	10,146	0,812	10,172—10,178
"	Blech	10,160—10,170	0,750	10,050—10,100
0,750	Gegossen	9,861	0,687	9,974—9,976
"	Blech	10,000—10,073	0,583	9,744—9,810
"	Gehämmert (Löffel)	10,024—10,055	0,562	9,746—9,761
"	Draht	10,003	0,520	9,640—9,685
0,687	Gegossen	9,858	0,500	9,630—9,650
"	Blech	9,941—9,971	0,437	9,532
0,625	Blech	9,802—9,824	0,375	9,439
"	Draht	9,858	0,333	9,383—9,385
0,562	Gegossen	9,422—9,440	0,312	9,306—9,333
"	Blech	9,528—9,670	0,218	9,153—9,237

Silber mit vorgeschriebenem Feingehalt (*Probesilber*) hält in England 0,925, Frankreich 0,950 und 0,800, für Medaillen 0,950, in Oesterreich, Baiern 0,812, Preußen, Braunschweig, Sachsen, Hamburg, Bremen 0,750 Feinsilber. Härtestes Silberloth hält auf 4 Th. Silber 1 Th. Kupfer. — Silbermünzen halten: Deutsche Zweithalerstücke (Vereinsmünze) 0,900; Einthalerstücke seit 1857 0,900; norddeutsche Thaler vor 1857 0,750; 1/6 Thaler 0,520; preußische 1/12 Thaler 0,375; preußische 1 und 1/2 Silbergroschen 0,220; — süddeutsche Doppelgulden, 1 und 1/2 Gulden 0,900; 6 und 3 Kreuzer 0,333; — österreichische 2 und 1 Gulden vor 1852 0,833; seit 1857 0,900; Zwanziger vor 1852 0,583; Zehner 0,500; Viertelgulden seit 1857 0,520; 10-Neukreuzer 0,500; 5-Neukreuzerstücke 0,375; — französische Silbermünzen, österreichische für 1852 bis 1856, nordamerikanische 0,900; französische kleine Silbermünzen seit 1864 0,835; englische Silbermünzen 0,925.

Alle deutschen Reichssilbermünzen halten 0,900 Silber, 0,100 Kupfer.

Natürlich vorkommendes Silber hält bis 10 Proc. Kupfer. Berthier (*Ann. min.* 11, 72), natürliches Kupfer von Coquimbo bis 7,6 Proc. Silber. Field (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 29).

Durch Erhitzen der Legirungen an der Luft läßt sich nur ein kleiner Theil des Kupfers oxydiren; fügt man jedoch, wie beim Cupelliren, Blei hinzu, so wird mit dem Blei alles Kupfer als Oxyd entfernt. Beim Schmelzen mit Kochsalz wird Kupferchlorür, aber kein Chlorsilber erzeugt; besonders viel Kupferchlorür entsteht in porösen Thontiegeln. H. Rose (*Pogg.* 68, 290). Salpetersäure löst beide Metalle. Mit Schwefelsäure gemischte Salpetersäure wirkt langsam auf das Kupfer und dient zu seiner Scheidung vom Silber. Grove (*Phil. Mag. J.* 15, 292; *Pogg.* 49, 600). Eine Legirung, welche 78 oder mehr Proc. Silber hält, wirkt nicht auf salpeters. Silberlösung; hält sie weniger Silber, so reducirt sie daraus das Silber um so rascher, je mehr das Kupfer vorwaltet, und zwar löst sich hierbei nicht blos das überschüssige Kupfer, sondern die Reduction dauert, auch nachdem das Verhältniß von 78 Silber zu 22 Kupfer eingetreten ist, noch fort. Karsten (*J. pr. Chem.* 16, 379). — Ueber die Zusammensetzung alter Münzen, vorzüglich aus Kupfer und Silber bestehend, s. Walchner (*Schw.* 50, 204); Göbel (*Schw.* 60, 411); Sarzeau (*J. Pharm.* 25, 501); Feneulle (*Ann. Chim. Phys.* 32, 320); Phillips (*Chem. Soc. Qu. J.* 4, 252; *J. B.* 1851, 683 f.); Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 324; *J. B.* 1853, 731); Commaille (*J. Pharm.* [3] 44, 5; *J. B.* 1863, 727).

B. *Schwefelsilberkupfer*. [Ag,Cu]^2S. — a. Der *Stromeyerit* krystallisirt rhombisch und ist isomorph mit Kupferglanz (Chalcocit). Beobachtet sind ∞P, 0P, ∞P$\breve{\infty}$; ½P$\breve{\infty}$; ¼P. — ∞P : ∞P = 119°35′; 0P : ¼P = 154°16′; 0P : ½P$\breve{\infty}$ = 155°7′. Auch derb. Spec. Gew. 6,2 bis 6,3. Härte 2,5 bis 3. Metallglänzend, dunkelstahlgrau. Der Silbergehalt variirt von 69,59 bis 7,42, der Kupfergehalt von 11,12 bis 72,73 Proc. Hält gewöhnlich kleine Mengen (bis 2,86 Proc.) Eisen. S. die Analysen von Stromeyer (*Schw.* 19, 325); Sander (*Pogg.* 40, 313); Taylor (*Proc. Ac. Philad.*, Nov. 1859); Domeyko (*Ann. min.* [4] 3, 9); Collier (so wie auch die übrigen, in *Dana's Syst.* 5. Ed. 54). — b. Der *Jalpait* von Breithaupt (*Berg- und hüttenm. Zeit.* 15, 85) ist ein kupferhaltiger, regulärer Argentit von der Formel 3Ag^2S,Cu^2S.

C. *Selensilberkupfer*. Ag^2Se,Cu^2Se. — Der *Eukairit* ist derb oder körnig, mit dem Messer leicht schneidbar, silberweiß bis bleigrau, metallglänzend. Hält bisweilen Spuren von Thallium. Analysen: Berzelius (*Afhandlingar* 6, 42); Nordenskjöld (*Bull. soc. chim.* [2] 7, 411). Auch Dana's *Syst.* 5. Ed. 39.

D. *Silberkupferarsen*. — Eine sehr weiße und geschmeidige Legirung aus 49 Silber, 49 Kupfer und 2 Arsen wird in England zu Silberwaaren mit Ausnahme von Tischgeräthen verwandt. Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.*, 292).

E. *Schwefelarsenantimon-Schwefelsilberkupfer*. 10[Ag,Cu]^2S,[As,Sb]^2S^3. — Der *Polybasit* krystallisirt rhombisch. Descloizeaux. Krystalle von hexagonalem Ansehen und tafelförmigem Habitus. Beobachtet sind ∞P, 0P, P (∞P$\breve{\infty}$, mP$\breve{\infty}$?). — ∞P : ∞P = nahezu 120°; 0P : P = 121°30′. Auch derb. Spec. Gew. 6,21. Härte 2 bis 3. Metallglänzend eisenschwarz. Läßt in dünnen Krystallen kirschrothes Licht hindurch. Die Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Der Silbergehalt variirt von 64,29 bis 72,43, der Kupfergehalt von 3,04 bis 9,93, der Antimongehalt von 0,25 bis 11,53, der Arsengehalt von 1,17 bis 6,23 Proc. Außerdem finden sich kleine Mengen Zink und Eisen. Analysen: H. Rose (*Pogg.* 15, 573); Tonner (*Lotos* 1859, 85); Joy (*Dana's Syst.* 5. Ed. 107, wo auch die übrigen Analysen).

F. *Silberkupferzink*. — a. Die Legirungen aus 90 Silber, 5 Kupfer und 5 Zink, aus 80 Silber, 10 Kupfer und 10 Zink, aus 83,5 Silber, 9,3 Kupfer und 7,2 Zink haben dieselben Eigenschaften wie die (III, 987) erwähnten Silberzinklegirungen und sind ebenfalls schön weiß. Peligot. — b. *Silberschlagloth*. *Hartes* wird aus 4 bis 9 Th. Silber und 3 Messing, oder aus 19 Silber, 10 Messing und 1 Kupfer, aus 20 Silber, 9 Messing und 1 Kupfer, oder 14 Silber, 5 Messing, 1 Kupfer; *weiches* aus 2 Silber, 1 Messingdraht, oder 1 Silber, 1 Messing, oder 16 bis 21 Silber von 0,750 Feingehalt, 3 Zink, oder 3 Silber, 2 Kupfer, 1 Zink, oder 7 Silber, 3 Kupfer, 2 Zink zusammengeschmolzen. Sehr leichtflüssiges Silberschlagloth hält 5 Silber, 6 Messing, 2 Zink, was auf 15 Silber 13 Kupfer und 11 Zink ausmacht, hellgelbes Loth für messingene musikalische Instrumente hält 2 Silber, 3 Kupfer, 1 Zink. Karmarsch (*Handb. der mechan. Technologie*, Hann. 1865, 1, 403). Prechtl (*Technol. Encyclop.* 9, 448). — c. Ein englisches Bronzepulver hält 4,7 Proc. Silber, 86,9 Kupfer, 8,4 Zink.

G. *Silberkupferkadmium*. — Als vorzüglich dehnbar und geschmeidig, zu Draht und Plattirarbeiten geeignet, empfiehlt Abel (*Lond. J. of art.*, Jan. 1863; *Bischoff Das Kupfer*, 293) 8 Legirungen, die zuerst im Kohlentiegel geschmolzen, dann im Graphittiegel mit Holzkohle, Holzpulver, Borax und Harz, nöthigenfalls auch mit mehr Kadmium umgeschmolzen werden.

Der *Crookesit* (III, 722) hält bis 5,09 Silber.

H. *Schwefel-Silber-Kupfer-Eisen-Blei-Zink*. — [Ag,Cu]^2S,2[Cu,Fe,Pb,Zn]S. — Der *Castillit* ist derb, blättrig, spec. Gew. 5,19 bis 5,24. Härte 3. Körper- und Anlauffarben wie beim Bornit. Analyse: Rammelsberg (*Zeitschr. geol. Ges.* 18, 223; *Dana's Syst.* 5. Ed. 46).

I. *Silberkupfernickel*. — Legirungen, 20 bis 40 Proc. Silber, 30 bis 55 Kupfer, 20 bis 35 Nickel haltend, wurden für sich oder mit Zusatz von Phosphor und Mangan von Ruolz u. de Fontenay (*Chem. Gaz.* 1855, 180; *J. B.* 1855, 851. — *Cosmos* 18, 618; *J. B.* 1861, 894) und Abel (*Repert. of Patent-Invent.*, Juni 1862, 460; *J. B.* 1862, 657) für Schmucksachen empfohlen. Näheres über die Darstellung s. bei Abel (*a. a. O.*); auch Bischoff (*Das Kupfer u. s. w.* 292).

K. *Silberkupfernickelzink.* — a. Mit 33,3 bis 40 Proc. Silber, 41,8 bis 44,6 Kupfer, 10,8 bis 16,3 Zink, 4,6 bis 8,6 Nickel. Wird wie Silberkupfernickel dargestellt und dient zu ähnlichen Zwecken. Abel. — b. Schweizerische Scheidemünzen halten 25 Zink, 10 Nickel und von 15 bis 5 Silber, von 50 bis 60 Kupfer. — c. *Drittelsilberlegirung* besteht aus 59,06 Kupfer, 27,56 Silber, 9,57 Zink, 3,42 Nickel. Die äußere Farbe ist ganz silberähnlich; auf dem (feinkörnigen) Bruche ist sie gelblich mit einem Stich ins Rothe. Winkler (*Techn. J. B.* 1865, 119; *J. B.* 1870, 1098). — d. *Chinasilber* hält 65,24 Kupfer, 19,52 Zink, 13 Nickel, 0,12 Kobalt und Eisen. Bischoff.

Amerikanisches Neusilber. 1 Th. Eisen, 1 Kobalt, 2 Silber, 2 Zinn, 4 Mangan, 24 Nickel, 36 Zink, 96 Kupfer. Haggenmacker (*J. pr. Chem.* 4, 388).

Ueber silberhaltigen *Tetrahedrit* siehe III, 732.

Silber und Quecksilber.

A. *Silber-Amalgam.* — Findet sich natürlich. — 1. Eine Silberstange, die bei gewöhnlicher Temp. in Quecksilber taucht, nimmt in 24 Stunden etwas Quecksilber auf, bleibt aber noch dehnbar. Auch nach 6 Wochen ist die Verbindung nur unbedeutend, aber erhitzt man hierauf bis zum Kochen des Quecksilbers und kühlt langsam ab, so setzen sich um den Stab an die Oberfläche des Quecksilbers zarte Nadeln von Amalgam. Daniell. Rascher entsteht das Amalgam, wenn man rothglühendes Silber in heißes Quecksilber wirft. — 2. Bei Reduction von wässrigem salpeters. Silberoxyd durch Quecksilber vereinigt sich das reducirte Silber mit einem Theil des Quecksilbers zu einem krystallischen Amalgam. *Silberbaum. Arbor Dianae.* Bei zu viel Quecksilber bildet sich ein flüssiges Amalgam. Etwas freie Säure beschleunigt die Fällung, auch darf die Lösung nicht zu concentrirt sein. — Natriumamalgam bildet unter Silberlösung ein weiches Silberamalgam. Böttger. — Klaproth bringt in die salpeters. Lösung von 1 Th. Silber nach dem Verdünnen mit 24 Th. Wasser ein Amalgam von 8 Th. Quecksilber und 1 Th. Silber. Berzelius bringt ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber und 1 Th. Silber in ein Gemisch von 3 Th. gesättigter Silberlösung und 2 Th. gesättigter Quecksilberlösung. — Metallisches Quecksilber wirkt bei gewöhnlicher Temp. kaum auf Silberoxyd und kiesels. Silberoxyd; es wirkt auf Schwefelsilber erst nach langem Zusammenreiben langsam unter Bildung von Amalgam und Schwefelsilber. Chlorsilber, besonders frischgefälltes, bildet bei anhaltendem Reiben mit Quecksilber und Wasser Silberamalgam und Kalomel. Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz beschleunigt die Reduction, welche, in Folge galvanischer Wirkung, besonders rasch und lebhaft eintritt, wenn man das Quecksilber mit einem Eisenstabe berührt. Schwefels. Silberoxyd überzieht sich in Berührung mit Quecksilber und Wasser rasch mit einer Haut von schwefels. Quecksilberoxydul, reibt man hierauf mit Eisen, so wird sogleich Silberamalgam gebildet. Kupfer wirkt dem Eisen ähnlich, doch schwächer. K. A. Winkler (*Die europäische Amalgamation der Silbererze*, Freiberg 1848, 24 u. f.). — 3. Umgekehrt zersetzt Silber, namentlich feinvertheiltes, gelöstes Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid bei gewöhnlicher Temp. vollständig, Campani (*N. Cimento* [2] 3, 73; *J. B.* 1870, 373), ohne Zweifel ebenfalls unter Bildung von Amalgam. Läßt man Quecksilber unter der Silberlösung stehen, so verschwindet bisweilen der zuerst erzeugte Silberbaum, indem er vom flüssigen Amalgam gelöst wird, dann entstehen nach einiger Zeit lange, 4-seitige, sehr glänzende Säulen, welche weich und leicht zu pulvern sind, 31,7 Proc. Quecksilber auf 68,3 Silber enthalten, also $HgAg^4$ (Rechn. 31,65; 68,37). Hünefeld (*Schw.* 61, 125). — Ein von Dehne (*Crell chem. J.* 1, 54) untersuchter Silberbaum hielt dagegen 81,36 Proc. Quecksilber und 18,64 Silber (Rechn. für $Ag^{10}Hg^{24}$ 81,63; 18,37). Aus salpeters. Silberoxyd und Quecksilber erhielt Crookewitt (*Spec. chem. de conjunct. metallorum*, Amsterdam 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 393) die Amalgame Ag^5Hg^8, Ag^2Hg^2, Ag^2Hg^3, Ag^2Hg^4. — Beim Filtriren

von 10 k silberhaltigem Quecksilber durch Gemsleder blieben Krystalle, 27,4 Proc. Silber und 73,5 Quecksilber haltend (Rechn. für Ag^2Hg^3 : 26,5 u. 73,5). E. Dumas (*Compt. rend.* 69, 759; *J. B.* 1869, 291). — Joule (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 281) stellte in nachstehender Weise folgende Amalgame krystallisirt dar:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hg	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Ag	105,2	200,6	230,8	230,4	311,6	212,8	586,6	5228	87,4
Spec. Gew.	14,68		-	13,25	12,34	12,49	12,54	11,42	

1 bis 4 durch Berührung von Quecksilber mit kalter Silbersalpeterlösung, 5 und 6 mit heißer Lösung, 7 durch den elektrischen Strom, 8 Krystalle, die sich auf Amalgam 7 angesetzt hatten, 9 blieb zurück nach einem starken Druck auf das vorhergehende Amalgam. Letzteres betrachtet Joule als durch überschüssiges Quecksilber verunreinigtes Amalgam Ag^2Hg^2.

Das in der Kälte oder durch Reduction (nach 2) dargestellte Amalgam bildet lange glänzende, auf einander gewachsene Säulen. Durch Erhitzen erhalten ist es silberweiß, körnig, zwischen den Fingern knirschend. — Entwickelt in der Glühhitze das Quecksilber, doch kann nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 58, 218) das Silber selbst beim Schmelzen etwas Quecksilber zurückhalten. Wenn man das Amalgam sehr behutsam erhitzt, so bleibt das Silber dendritisch zurück. Schlosser (*Crell n. chem. J.* 6, 91).

Natürliches Amalgam. — a. *Arquerit.* $Ag^{12}Hg$. — Silberweiße, ductile Regulär-oktaeder von spec. Gew. 10,8, auch körnig und dendritisch. Analysen: Domeyko u. Berthier (*Compt. rend.* 14, 567). — b. *Amalgam.* Krystallisirt tesseral, oft in sehr flächenreichen Krystallen, bei denen häufig das Rhombendodekaeder vorherrscht. So finden sich z. B. vereinigt: ∞O, $3O^3/_2$, 2O2, O, ∞O∞, ∞O3. Spaltbar nach ∞O in Spuren. Auch derb. Silberweiß, spröde, spec. Gew. 10,5 bis 14, Härte 3 bis 3,5. Zusammensetzung sehr wechselnd, bald AgHg, Klaproth (*Beitr.* 1, 182), bald Ag^2Hg^3. Cordier (*Journ. des Mines* 12, 1). Heyer (*Crell's Ann.* 2, 90). Domeyko (*Ann. min.* [6] 2, 123, 453) untersuchte noch Amalgame mit 64,2, 55,1, 53,4, 46,8 und 43,6 Proc. Silber. S. auch Dana's *Syst.* 5. Ed. 14. — Das bei der Freiberger Amalgamation (III, 898) in den Beuteln zurückbleibende Silberamalgam hält 84 bis 86 Proc. Quecksilber, 10 bis 14 Silber, außerdem Kupfer, Blei, Antimon. Das abgepreßte Quecksilber hält je nach der Stärke des Auspressens von 2 bis 36 Loth im Centner wechselnde Mengen Silber. K. A. Winkler.

B. *Silberquecksilberjodid.* — Der Niederschlag, welcher Kaliumquecksilberjodid aus Silbersalpeter fällt, wird bei schwachem Erwärmen unter Wasser intensiv roth, beim Erkalten wieder gelb. Meusel (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 123). S. auch Böttger (*J. pr. Chem.* [2] 2, 136).

C. *Salpetersaures Silber-Quecksilberoxyd.* $2Ag.O.NO^2,Hg.O^2.(NO^2)^2$. — Leicht und ohne Zersetzung in Wasser lösliche Säulen. Berzelius (*Lehrb.*).

D. *Salpeters. Quecksilberoxyd mit Jodsilber.* $4AgJ,2Hg.O^2.(NO^2)^2,H^2O$. — Schießt aus der Lösung des Jodsilbers in heißer salpeters. Quecksilberlösung von 1,35 spec. Gew. in feinen Nadeln an, welche die Flüssigkeit erstarren machen und durch Wasser zersetzt werden. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 328).

Ein Salz von der Formel $32Ag.O.NO^2,16AgJ,Hg.O^2.(NO^2)^2$ beschreibt Stürenberg (*Arch. Pharm.* [2] 143, 12; *Chem. Centr.* 1870, 516).

Fernere Verbindungen des Silbers.

Mit fast allen folgenden Metallen.

VIER UND VIERZIGSTES KAPITEL.

GOLD.

W. Lewis. *Physik. chem. Abhandl.* Berlin 1664; 1, 62 bis 424.
Hatchett. Legirungen des Goldes. *A. Gehl.* 4, 50.
Proust. *J. Phys.* 62, 131; *N. Gehl.* 1, 477.
Oberkampf. *Ann. Chim.* 80, 140.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 77, 321; *Schw.* 3, 323.
Berzelius. Oxyde des Goldes. *K. Vetensk. Akad. Handlingar*, 1813, 185; *Schw.* 7, 43. — *Ann. Chim. Phys.* 18, 146; *Schw.* 34, 81. — Schwefelmolybdängold. *Pogg.* 7, 277 u. 288. — Schwefelarsengold. *Pogg.* 7, 30 u. 150. — Kaliumgoldchlorid. *N. Ed. J. of Sc.* 3, 288.
J. Pelletier. Faits, pour servir à l'histoire de l'or. *Ann. Chim. Phys.* 15, 5 u. 113; *Schw.* 31, 305; *N. Tr.* 5, 2, 168.
Figuier. Chlorgoldnatrium. *J. Pharm.* 6, 64; *Repert.* 10, 169. — *J. Pharm.* 8, 137; *Schw.* 35, 342; *N. Tr.* 6, 2, 301. — Oxyde des Goldes und Knallgold. *Compt. rend.* 18, 813; *Ann. Chim. Phys.* [3] 11, 336.
v. Bonsdorff. Chlor- und Bromdoppelsalze des Goldes. *Pogg.* 17, 261; 33, 64.
Johnston. Chlordoppelsalze des Goldes. *N. Edinb. J. of Sc.* 3, 131 u. 290. — Jodgold. *Phil. Mag. J.* 9, 266.
Fordos u. Gélis. Einwirkung von Chlorgold auf unterschwefligs. Natron. *Ann. Chim. Phys.* [3] 13, 394; Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 252.
Fremy. *Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 478; *Ann. Pharm.* 79, 40.

Goldpurpur [größtentheils nach der Zusammenstellung von J. C. Fischer (*Dingl.* 182, 39)]: D'Arclais de Montamy. *Traité des couleurs pour la peinture en émail* u. s. w. 1765, 90. — Basilius Valentinus. *De re metallica.* — Bergman. *Opusc.* 2, 382. — Berzelius. *Pogg.* 22, 306. — Bohlen. *Arch. Pharm.* 57, 277. — Bolley. *Ann. Pharm.* 39, 244. — J. A. Buchner. *Repert.* 29, 1. — Buisson. *J. Pharm.* 16, 629. — Capaun. *J. pr. Chem.* 22, 152. — Cassius. *De Auro* 1685, 165. — Clarke. *Ann. Phil.* Mai 1821, 393. — Debray. *Compt. rend.* 75, 1025. — Desmarest. *J. Pharm.* 27, 219. — Elsner. *Chem. techn. Mittheil.* 1850 bis 1852, 77. — Figuier. *Ann. Chim. Phys.* [3] 11, 336. — J. C. Fischer. *Dingl.* 182, 31 u. 129; *J. B.* 1866, 265. — N. W. Fischer. *Schw.* 56, 360. — Frick. *Pogg.* 12, 358. — Fuchs. *Kastn. Arch.* 23, 368. — *Pogg.* 25, 630; 27, 634. — *Schw.* 65, 267. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 34, 396. — Glauber. *De prosper. Germaniae* 1656 bis 1660, 4. — Golfier Besseyre. *Ann. Chim. Phys.* 54, 40. — Guyton-Morveau. *Ann. Chim.* 69, 261. — Knaffl. *Dingl.* 168, 191; *J. B.* 1863, 289. — Kunkel. *Lab. chym.* 1716, Cap. 26. — Lampadius. *J. techn. Chem.* 16, 347. — Lentin. *Scher. J.* 3, 30. — Lüdersdorff. *Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes in Preußen*, 1833, 228. — Marcadieu. *Ann. Chim. Phys.* 34, 147. — Milly. *Mém. sur la porcellaine de Saxe*, 1771, 42. — Oberkampf. *Ann. Chim.* 80, 140. — Pelletier. *Ann. Chim. Phys.* 15, 5. — Poggendorff. *Pogg.* 25, 630. — Proust. *J. Phys.* 62, 131. — Robiquet. *J. Pharm.* Nov. 1830, 693. — Sarzeau. *Das.* [2] 3, 373. — Schweigger-Seidel. *Schw.* 65, 265. — Stein. *J. pr. Chem.* [2] 6, 172; *Chem. Centr.* 1873, 93. — Vauquelin. *Ann. Chim.* 77, 321. — Wächter. *Ann. Pharm.* 68, 116.

Aurum. Sol. — Seit den ältesten Zeiten bekannt; das *Elektrum* der Alten bestand aus Gold und Silber; Vitruv u. Plinius beschrieben das Amalgamiren des

Goldes; die Alchemisten, namentlich Basilius Valentinus, kannten die Goldchloridlösung und das Knallgold, welches von Scheele, Bergman, Berzelius und Dumas untersucht wurde. Andreas Cassius u. Sohn beschrieben 1685 die Bereitung des (schon Basil. Valentinus bekannten) Goldpurpurs, den dann Kunkel zur Bereitung des rothen Glases benutzte. Proust und Oberkampf lehrten das Goldoxyd und mehrere Verhältnisse des Goldchlorids kennen. Letzterer auch das Schwefelgold. Berzelius das Goldoxydul und das Goldchlorür; Pelletier das Goldjodür und die Bereitung des reinen Goldoxyds; Johnston das Goldjodid; Balard das Bromgold. Außer dem von Javal entdeckten Chlorgoldkalium und dem von Figuier entdeckten Chlorgoldnatrium lehrten Bonsdorff und Johnston noch viele andere entsprechende Salze kennen. Hatchett untersuchte viele Legirungen des Goldes.

Vorkommen. Am häufigsten als gediegenes Gold, welches jedoch stets Silber, häufig auch Kupfer und Eisen, und zuweilen Platin (Rheingold), Palladium und Rhodium enthält. Der Silbergehalt wechselt von 0,16 bis 40 Proc.; Gold mit 36 Proc. und mehr Silber wird als Elektrum unterschieden. Gediegenes Platin ist häufig goldhaltig. In Verbindung mit Quecksilber im Goldamalgam, mit Tellur im gediegen Tellur. Als Sylvanit, Petzit und Calaverit in Verbindung mit Silber und Tellur, als Nagyagit mit Blei und Tellur. — Viele Schwefelmetalle, namentlich Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies, Rothgültigerz, Antimonglanz, Zinkblende, Molybdänglanz, auch Arsenkies und viele Silbererze halten häufig sehr kleine Mengen Gold. Eckfeldt (*Répert. chim. appl.* 3, 447; *Techn. J. B.* 1861, 88) fand Gold in allem Bleiglanz, im metallischen Blei, im Kupfer, Antimon, nicht aber im Zink; Percy u. Smith (*Phil. Mag.* [4] 7, 126; *J. B.* 1854, 366) fanden es in allen Sorten Blei und Bleipräparaten. — Ueber Vork. von Gold im Meerwasser s. Sonstadt (*Chem. News* 26, 159).

Gewinnung. — 1. Aus Goldsand oder erdigen Bergerzen wird das Gold durch Verwaschen geschieden und mit Hülfe von Borax oder anderen Flußmitteln eingeschmolzen. Setzt man den, erforderlichen Falls durch vorläufiges Verwaschen angereicherten Erzen Quecksilber (oder Natriumamalgam, III, 857) zu, so gewinnt man Goldamalgam, welches beim Destilliren das Gold zurückläßt. — 2. Halten die Erze außer Gold und Silber noch andere nutzbare Metalle in Verbindung mit Schwefel und Arsen, so verfährt man wie bei Abscheidung von Silber, Kupfer oder Blei und scheidet das Gold aus den erhaltenen Producten, in denen es sich angesammelt hat. — 3. Goldhaltige Erze, welche außer edlen Metallen nur Kiese und Erden halten, werden mit Schwefelkies zusammengeschmolzen, wodurch ein goldhaltiger Rohstein gewonnen wird, welcher geröstet und mit Kupferkies haltigen Erzen verschmolzen, goldhaltigen Kupferstein liefert. Aus dem gerösteten Kupfersteine zieht man durch verdünnte Salpetersäure das Kupferoxyd aus und erhält einen gold- und silberhaltigen Schlamm, der mit Blei zusammen geschmolzen und wie beim Silber (III, 898) angegeben, weiter verarbeitet wird. — 4. Durch Verschmelzen von gold- und eisenhaltigem Quarz oder Sand mit Reductions- und Flußmitteln kann ein goldhaltiges Roheisen erhalten werden, aus welchem das Gold mittelst Schwefelsäure geschieden wird. Anossow (*Kerl's Handb. der metall. Hüttenkunde*, 2. Aufl., Leipzig, 1865; 4, 355). G. Ulrich (*Berg- und hüttenm. Zeit.* 1859, 213). — 5. Nach Plattner's Vorgange entzieht man goldhaltigen, vorher vollständig gerösteten Kiesen das Gold durch salzsäurefreies Chlorwasser, fällt es aus den Lösungen durch Schwefelwasserstoff, löst in Königswasser und fällt wieder durch Eisenvitriol. Ueber vielfache Abänderungen dieses Verfahrens s. Kerl (*Metall. Hüttenkunde*, 4, 369). — 6. Aus gerösteten Hüttenproducten, welchen durch verdünnte Schwefelsäure Kupfer und Eisen, durch conc. Schwefelsäure Silber entzogen ist, kann ein Goldgehalt durch Königswasser ausgezogen werden. — Ist die nach einer dieser Methoden gewonnene Legirung von Gold und Silber noch durch oxydirendes Schmelzen mit oder ohne Salpeter von Kupfer, Blei, Wismuth,

Antimon und anderen sie verunreinigenden Metallen befreit, so scheidet man Gold und Silber auf trocknem oder häufiger auf nassem Wege.

Goldscheidung auf trocknem Wege. — 1. *Guß mit Schwefel.* Man schmelzt die granulirte Legirung mit 0,125 bis 0,3 Th. Schwefel und verwandelt dadurch das Silber in Schwefelsilber, welches schmilzt und das feinvertheilte metallische Gold einschließt. Fügt man hierauf etwas Bleiglätte hinzu, so wird unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelblei ein Theil des Silbers reducirt, welcher sich dann mit dem Golde als goldreichere Legirung am Boden des Tiegels ansammelt, während das Schwefelsilberblei (als *Plachmal*) aufschwimmt. Ist durch eine solche wiederholte Behandlung mit Schwefel und Bleiglätte der Goldgehalt der Legirung bis auf $^1/_4$ gestiegen, so folgt die Scheidung durch die Quart (III, 1004). — 2. *Guß mit Schwefelantimon.* Man schmelzt die Legirung unter Umrühren in einem Graphittiegel mit 2 Th. Schwefelantimon, welchem, wenn der Silbergehalt mehr als $^1/_3$ beträgt, eine angemessene Menge Schwefel zugefügt wird. Während sich hierbei Schwefelsilber bildet, vereinigt sich das Gold mit dem Antimon zu einer darunter befindlichen Schicht, welche durch Glühen an der Luft oder Schmelzen mit Salpeter vom Antimon befreit wird. Da sich im gebildeten Schwefelsilber noch etwas Gold befindet, so wird es noch 2 Mal mit Schwefelantimon umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Antimongold ausscheidet. Sämmtliches Antimongold wird nochmals mit der doppelten Menge Schwefelantimon geschmolzen, hierauf durch Schmelzen vor dem Gebläse oder mit 3 Th. Salpeter vom Antimon befreit, und etwa noch mit $^3/_4$ Borax, $^1/_4$ Salpeter und $^1/_4$ Glas eingeschmolzen. — 3. *Cämentation.* Man schichtet die granulirte oder zu Blech ausgewalzte Legirung mit einem Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Kochsalz und 1 geglühtem Eisenvitriol in Tiegeln, welche einer mehrstündigen dunklen Glühhitze ausgesetzt werden. Hierbei entwickelt der Eisenvitriol aus dem Kochsalz Chlor, welches sich mit dem Silber vereinigt und als Chlorsilber oder Chlorsilbernatrium von dem Ziegelmehl aufgesogen wird, während das silberfrei oder silberärmer gewordene Gold mit blanker Oberfläche und ungeschmolzen zurückbleibt. Auch ohne Eisenvitriol bildet sich Chlorsilber, indem der Wasserdampf des Holzfeuers in die porösen Tiegel dringt und Salzsäure entwickelt, die mit dem Silber Chlorsilber und freien Wasserstoff liefert. Boussingault. — 4. *Affinirung durch Chlor.* Wird Goldsilber unter Zusatz von etwas Borax in mit Borax glasirten Tiegeln eingeschmolzen und durch den durchlöcherten Deckel feuchtes Chlor in das geschmolzene Metall geleitet, so geht das Silber ohne Spritzen in Chlorsilber über, welches schmilzt und von dem darunterstehenden Golde abgegossen wird. F. B. Miller (*Chem. Soc. J.* [2] 6, 506; *J. B.* 1868, 907. — *Chem. News* 21, 229, 241; *J. B.* 1870, 1071). So werden auch Pb, Cu, As, Sb, Ir und andere Platinmetalle entfernt. S. auch *Berg- und hüttenm. Zeit.* 31, 8 und E. Dumas (*Bull. Soc. d'Encour.* [2] 19, 443), Leibius (*Chem. News* 27, 121; *Polyt. Centr.* 27, 446).

Goldscheidung auf nassem Wege. 1. *Durch Schwefelsäure.* Die gekörnte Legirung wird in Gefäßen von Gußeisen oder Porzellan (seltener in Platingefäßen) mit Vitriolöl von 1,848 spec. Gew. erhitzt, so lange sich noch schweflige Säure entwickelt, worauf man durch Abgießen der Lösung und Auskochen mit Wasser das schwefels. Silber- und Kupferoxyd vom Golde trennt. Dieses bleibt als Pulver oder Staub am Boden der Kessel liegen, wird wiederholt mit conc. Schwefelsäure ausgekocht und von den letzten,

2 bis 3 Proc. betragenden Antheilen Silber durch Schmelzen mit saurem schwefels. Natron befreit. Man kocht die geschmolzene Masse zur Entfernung von Natron- und Silbersalz mit Schwefelsäure aus und wäscht das zurückbleibende Gold mit Wasser. Häufig wird es erst durch Schmelzen mit Salpeter, wodurch auch etwa vorhandenes Platin beseitigt wird, weich und dehnbar. Für diese Scheidung eignet sich Silber fast von jedem Goldgehalt, doch wird das Gold am feinsten, wenn die Legirung in 16 Th. nicht viel mehr als 4, und nicht viel weniger als 3 Th. Gold hält. Die letzten Antheile Silber lassen sich weder durch kochendes Vitriolöl, noch durch kochende Salpetersäure ausziehen, sie werden durch Eisenchlorid nicht in Chlorsilber, durch Schmelzen mit Schwefel nicht in Schwefelsilber verwandelt. Mit Schwefelsäure versetztes dichromsaures Kali löst aus einer Legirung von 97 Proc. Gold, 2,8 Silber und 0,2 Platin reichliche Mengen Gold, ohne Silber und Platin aufzunehmen. Pettenkofer (*Dingl.* 104, 118; 111, 357; *J. B.* 1847 u. 1848, 1027; 1849, 635). S. über diese Scheidungsmethode Sobolewsky (*Ann. Pharm.* 24, 91), J. C. Jordan (*J. pr. Chem.* 9, 49), *Kerl's Handb. der metallurg. Hüttenkunde*, Leipzig 1865, 2. Aufl. 4, 387. — 2. *Durch Salpetersäure* (*Scheidung durch die Quart*). Man läßt auf die gekörnte Legirung, welche auf 1 Th. Gold 1,75 bis 3 Th. Silber enthält, zuerst kalte schwächere, dann kochende chlorfreie Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. einwirken, entfernt das salpeters. Silberoxyd durch heißes Wasser und schmelzt das Gold mit Borax und Salpeter. Es ist um so silberreicher, je größer die Menge Silber in der Legirung im Verhältniß zum Gold genommen wurde. Pettenkofer. — 3. *Durch Königswasser.* Silberarmes Gold wird durch wiederholtes Behandeln mit Salpetersalzsäure (aus 1 Th. Salpetersäure von 1,28 und 4 Th. Salzsäure von 1,178 spec. Gew. bereitet) in eine Lösung von Goldchlorid und in sich abscheidendes Chlorsilber verwandelt. Aus der durch Abdampfen von Salpetersäure befreiten, dann wieder verdünnten Goldlösung fällt Eisenvitriol das Gold als braunes Pulver, welches ausgewaschen und mit Borax und Salpeter eingeschmolzen wird.

Ueber Scheidung von Gold aus verschiedenen Legirungen s. Mascazzini (*Répert. chim. appl.* 2, 147; 3, 46; *J. B.* 1860, 683). Ueber Reinigen von Zinn und Antimon haltigem Gold s. Warington (*Chem. Soc. Qu. J.* 13, 31; *J. B.* 1860, 683), von Iridium haltigem Dubois (*Ann. min.* [5] 6, 518; *J. B.* 1855, 847), von Osmium-Iridium haltigem Wysocky (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 1857, Nr. 26; *J. B.* 1857, 613). Ueber Gewinnung aus Vergoldungsflüssigkeit s. Böttger (*J. pr. Chem.* 36, 317), Redtel (*J. pr. Chem.* 38, 169), Bolley (*Schweiz. Gewerbebl.*, Jan. 1853, 8; *J. B.* 1853, 727), Hübner (*Dingl.* 168, 384; *J. B.* 1863, 722); aus Rückständen der Photographen Peligot (*Répert. chim. appl.* 3, 113; *J. B.* 1861, 891).

Goldpulver erhält man durch Fällung von Goldchloridlösung mit Eisenvitriol oder Eisenchlorür, mit schwefliger Säure, Ameisensäure oder ameisens. Natron [welche aber nach Morin (*Dingl.* 76, 38) das Gold nur unvollständig fällen], mit Oxalsäure, mit Lösungen von arseniger Säure, Antimonoxyd oder Zinnchlorür in Salzsäure. Salpeters. Quecksilberoxydul, in welches man bei 100° die Goldlösung eingießt, fällt das Gold als besonders zartes Pulver, ebenso Antimonchlorür. Beim Eingießen von Goldlösung in Eisenvitriol erhält man das Gold feiner vertheilt, als wenn man umgekehrt verfährt, wo es mehr blättrig und glänzend ist. Otto (*Ann. Pharm.* 26, 86). Als zarter gelber Schwamm wird das Gold erhalten, wenn man die conc. Lösung mit wenig Oxalsäure und viel kohlens. Kali vermischt und die entstandene Lösung von Goldoxydkali mit mehr Oxalsäure rasch zum Sieden erhitzt. Jackson (*Sill. Am. J.* [2] 6, 182; *J. B.* 1847 u. 1848, 450). Prat (*Compt. rend.* 70, 840; *J. B.* 1870, 378 u. 1075) neutralisirt 10-proc. Goldlösung genau mit halbgesättigt-kohlens. Kali, setzt noch 2 At. desselben Salzes auf 2 At. Gold in conc. Lösung hinzu, filtrirt, vermischt mit 5 At. gepulverter Oxalsäure und kocht 2 Minuten. S. über diese Re-

ductionen Morin (*Dingl.* 76, 38), Levol (*Dingl.* 91, 232), Elsner (*Dingl.* 96, 490), auch Kerl's *Handb. der metall. Hüttenkunde*, 2. Aufl., 4, 414.

Eigenschaften. Krystallisirt in Formen des tesseralen Systems; die meist kleinen Krystalle des gediegen vorkommenden Goldes sind oft durch Ausdehnung einzelner Flächen zu blech- oder drathähnlichen Formen verzerrt, nicht selten auch zu baumförmigen Gruppen vereinigt. Beobachtet sind O, ∞O∞, ∞O, 3O3, 2O2, ∞O2, 3O³/₂, 4O2, 15O⁵/₃, theils selbständig, theils in Combinationen. Zwillinge nach O, sehr häufig verzerrt durch Verkürzung der Zwillingsaxe. Haüy. G. Rose (*Pogg.* 23, 196). Naumann (*Pogg.* 24, 384). Spaltbarkeit nicht bemerkbar, Bruch meist hakig. Härte 2,5 bis 3. — Das aus conc. Lösung durch Eisenvitriol gefällte Gold bildet sehr kleine Würfel, das durch Oxalsäure gefällte eine zusammenhängende Haut, die aus Oktaedern oder aus größeren 6- und 3-seitigen Tafeln, durch Ausdehnung zweier parallelen Oktaederflächen gebildet, besteht. G. Rose (*Pogg.* 73, 8). Das aus heißer Goldlösung durch Amylalkohol gefällte bildet kleine glänzende Oktaeder. Durch 8-tägiges Erhitzen eines etwa 5 Proc. Gold enthaltenden Amalgams auf 80° und Eintragen der Masse in heiße Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. werden Krystallaggregate von 6 mm Länge erhalten, welche durch anhaftendes Quecksilber matt sind, aber bei vorsichtigem Glühen glänzend und rein werden. Knaffl (*Dingl.* 168, 282; *J. B.* 1863, 288). An künstlichen, durch Glühen von Amalgam entstandenen Krystallen beobachtete v. Lang (*Phil. Mag.* [4] 25, 435; *J. B.* 1863, 791) anscheinend tetragonale Tafeln, durch Ausdehnung zweier Würfelflächen und Verschwinden einiger Dodekaederflächen entstanden. Hessenberg (*Mineralog. Notizen* 4, 39) beschreibt Zwillinge von Würfeloktaedern. Auch die Krystalle von Veröspatak, welche man früher für monoklinisch hielt, sind tesseral; die Zwillinge bisweilen von hexagonalem Habitus. W. Hörnes (*Jahrb. Miner.* 1863, 463; *J. B.* 1863, 792). — Weicher als Silber, nicht sehr elastisch; wird durch Schmieden etwas härter. Das ductilste Metall, läßt sich in Platten von ¹/₂₈₂₀₀₀ Zoll Dicke strecken, *Blattgold;* 1 Gran liefert eine Platte von 56,75 Quadratzoll Fläche; 1 Gran läßt sich zu einem 500 Fuß langen Draht ausziehen. Spec. Gewicht des geschmolzenen oder des unter dem Prägstock zusammengedrückten Goldes 19,30 bis 19,34 bei 17°,5, des mit Eisenvitriol gefällten 19,55 bis 20,72, des mittelst Oxalsäure gefällten 19,49. G. Rose (*Pogg.* 73, 1; *J. B.* 1847 u. 1848, 37). Spec. Gew. bei 13° im Vacuum (das des Wassers bei 0° = 1) 19,265. Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 112). — In zusammenhängender Gestalt von der rothgelben Farbe und dem Glanze des Ducatengoldes; in Pulverform braun und matt, durch den Strich Metallglanz annehmend. Erscheint bisweilen in sehr fein zertheiltem Zustande roth, so in einer Flüssigkeit, die durch Phosphor reducirtes Gold suspendirt hält, Faraday (*Phil. Trans.* 1857, 1, 145; *J. B.* 1857, 259), oder purpurroth, so wenn man einer salpetersäurefreien salzsauren Goldchloridlösung Oxalsäure und einige Tropfen conc. Salzsäure zusetzt und in einer Porcellanschale auf 30 bis 40° erwärmt. Knaffl (*Dingl.* 167; 191; *J. B.* 1863, 288). Das in einer wässrigen Flüssigkeit vertheilte, sehr feinpulvrige Gold läßt das Licht mit blauer Farbe durchfallen, das Blattgold bald mit blauer, bald mit grüner. Die farbige Durchsichtigkeit des Goldes scheint erst einzutreten, wenn die Platte nur noch ¹/₂₀₀₀ Linie dick ist. Ehrenberg (*Pogg.* 24, 40). Nach Dupasquier (*J. Pharm.* 10, 20) ertheilen alle gelben und gelbrothen Körper den Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, eine blaue Farbe, und alle undurchsichtigen

Körper sind in sehr dünner Schicht mit blauer Farbe durchsichtig; Gold zeigt nur deßhalb die Farbe am deutlichsten, weil es am meisten hämmerbar ist. Ueber den Dichroismus des Goldes s. auch STEIN (*J. pr. Chem.* [2] 6, 172). — Das pulvrige Gold läßt sich wie Platin schweißen und zu Blech auswalzen. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° POUILLET, 1381° GUYTON-MORVEAU, 1421° DANIELL, 1037° BECQUEREL (*Compt. rend.* 57, 855; *J. B.* 1863, 25), 1240° v. RIEMSDYK (*Chem. News* 20, 32; *J. B.* 1869, 993). Es zeigt im Fluß eine blaugrüne Farbe. In den höchsten Hitzgraden der Feueresse, des Brennspiegels und der durch Sauerstoff angefachten Flamme ist es kaum ein wenig flüchtig. Eine über, durch den Brennspiegel stark erhitztes Gold gehaltene Silberplatte wird langsam vergoldet. HOMBERG. Beim Schmelzen von goldhaltigem Platin entweicht es dampfförmig und läßt sich durch Verdichtung der Dämpfe sammeln. H. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 429; *J. B.* 1859, 230). Vgl. über Verflüchtigung des Goldes beim Rösten flüchtige Metalle haltender Erze FUCHS (*Wien. Akad. Ber.* Oct. 1850, 270; *J. B.* 1850, 632), beim Schmelzen für sich oder in Legirungen, NAPIER (*Chem. Soc. Qu. J.* 10, 229; 11, 168; *J. B.* 1857, 258; 1858, 643). Reines Gold auf glasirte Porzellanscherben gestrichen und im Emailfeuer eingebrannt, verflüchtigt sich im Gutofenfeuer nach ELSNER's früheren Angaben (*Chem. techn. Mittheil.* 1857 u. 1858, 36) nicht (da im Rückstande Goldkugeln sichtbar waren), nach Seinen späteren (*J. pr. Chem.* 99, 257; *J. B.* 1866, 35) vollständig. — Reine, frisch ausgeglühte Probirröllchen von Gold nehmen 0,48 Vol. Wasserstoff, 0,29 Kohlenoxyd, 0,16 Vol. Kohlensäure auf, wenn sie in diesen Gasen erhitzt werden; in atmosphärischer Luft erhitzt nehmen sie 0,19 bis 0,24 Vol. eines vorwiegend aus Stickstoff bestehenden Gasgemenges auf. GRAHAM (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 1; *J. B.* 1866, 43). — Schon sehr kleine Mengen [schon $^1/_{1900}$, CHANDLER ROBERTS (*Scientif. Amer.* 1871, 240)] Blei, Antimon, Wismuth oder Arsen vermindern die Dehnbarkeit des Goldes beträchtlich, auch, aber der Reihe nach in geringerem Grade, Zink, Nickel, Zinn, Platin. Platin ertheilt bei einigen Tausendtheilen dem Golde eine blasse und gelbgraue Farbe, Iridium und Osmiumiridium vermindern seinen Glanz und ertheilen ihm große Härte (*Kerl's Metallurg. Hüttenk.* 2. Aufl. 4, 381).

Analysen des natürlichen Goldes, außer den von DANA (*Syst.* 5. Ed., 4 u. 799) zusammengestellten: WILLIAMS (*Chem. News* 21, 84; *J. B.* 1870, 1270); PHIPSON (*Chem. News* 24, 99; *J. B.* 1871, 1131); WIBEL (*Deutsche Ges. Ber.* 1871, 139; *J. B.* 1871, 1131).

Das Gold ist 1- und 3-atomig. — Atomgewicht 196,7. BERZELIUS (*Schw.* 7, 44) bestimmte früher die Menge Quecksilber, welche zum Ausfällen des Goldes erfordert wird und fand so im Mittel von 2 Versuchen das Atomgewicht 197,18 (Hg = 200). Später bestimmte Er (*Berzel. J. B.* 25, 41) das Verhältniß zwischen Gold und Chlorkalium im Kaliumgoldchlorid und fand im Mittel von 5 Versuchen Au = 196,82 (KCl = 74,594). LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 355; *J. B.* 1850, 335) leitete schweflige Säure in salpetersäurefreie Goldchloridlösung und bestimmte das Verhältniß zwischen Gold und erzeugter Schwefelsäure durch Fällung mit Baryt. 2 Versuche ergaben 196,19 ($Ba.O.SO^2$ = 233,074). Aeltere Versuche über das Atomgewicht des Goldes sind von RICHTER, VAUQUELIN, BUCHOLZ, OBERKAMPF, FIGUIER (*Ann. Chim. Phys.* 19, 177) und JEVAL (*Das.* 17, 337) angestellt worden.

Verbindungen des Goldes.

Gold wird bei keiner Temperatur angegriffen von Wasser, Luft oder Sauerstoff. Alkalihydrate und salpeters. Alkalien, nicht aber chlors. Kali oxydiren es beim Schmelzen. Es wird nicht gelöst von Salpetersäure oder von Salzsäure, dagegen leicht von Salpetersalzsäure oder anderen chlor-

entwickelnden Gemischen, wie von einem Gemisch von Salzsäure mit Chromsäure, Selensäure, Arsensäure (weniger leicht), Antimonsäure (leicht), salpetersauren Salzen, von Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz, von einer wässrigen Lösung von Kochsalz, Salpeter und Alaun (*Menstruum sine strepitu* der Alten. — Nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 623) ist Gold [unter Bildung von seleniger Säure?] in Selensäure löslich. Schwefelsäure löst und oxydirt das Gold nicht, außer bei Gegenwart von übermangans. Kali, Salpetersäure oder Jodsäure (s. schwefels. Goldoxyd III, 1013). Schwefel vereinigt sich mit dem Golde nicht beim Schmelzen, wohl aber im Zustande von höher geschwefelten Alkalimetallen. Ueber die Einwirkung von freiem Jod, Brom und Chlor oder von losen Verbindungen dieser Haloide s. III, 1014, 1015 u. 1017.

Gold und Sauerstoff.

A. *Goldoxydul.* Au^2O. — 1. Man zersetzt Goldchlorür durch kaltes verdünntes Kali. BERZELIUS. Das so erhaltene Oxydul hält Metall beigemengt, wenn das Chlorür, wie BERZELIUS vorschreibt, bei 210° dargestellt war. Dagegen liefert bei nicht über 150° dargestelltes zeisiggelbes Chlorür mit Kali reines Oxydul. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit stark gelb, indem sich ein Theil des Oxyduls im Kali löst, daraus durch nicht ganz vollständiges Sättigen mit Salpetersäure als dunkelviolettes gallertartiges Hydrat wieder fällbar. FIGUIER. — 2. Man fällt die verdünnte wässrige Lösung des neutralen Goldchlorids durch salpeters. Quecksilberoxydul. $2AuCl^3 + 2Hg^2.O^2.(NO^2)^2 + H^2O = Au^2O + 3HgCl^2 + Hg.O^2.(NO^2)^2 + 2H.O.NO^2$. Ueberschüssiges salpeters. Quecksilberoxydul ist zu vermeiden, damit nicht auch Kalomel niederfalle. Daher fällt man nicht ganz vollständig, sondern läßt die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt. Bisweilen scheidet der Niederschlag sich erst beim Kochen ab. FIGUIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, 336). — 3. Neutrale Goldchloridlösung giebt bei längerem Kochen mit Kali, Natron, gesättigt- oder halbgesättigt-kohlensaurem Natron, ebenso liefert wässriges Goldoxyd-Kali bei längerem Kochen für sich Goldoxydul, nach FIGUIER unter gleichzeitiger Bildung eines höheren Oxyds, da sich kein Sauerstoff entwickelt. Nach BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 25, 199) waren FIGUIER's alkalische Flüssigkeiten wahrscheinlich nicht völlig frei von organischen Substanzen. Vergl. 5. Nach FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 481) ist der durch Kochen mit Kali entstehende schwarze Niederschlag feinzertheiltes Gold, entweder durch organische Substanzen des Kalis reducirt oder von Goldchlorür im Chlorid herrührend. — 4. Man kocht conc. Essigsäure mit dem aus Goldoxyd-Kali durch Salpetersäure abgeschiedenen Oxyde und verdampft das gelbe Filtrat fast zur Trockne. FIGUIER. — 5. Man kocht Goldchloridlösung mit essigs., weins. oder citrons. Kali oder mit anderen vegetabilischen Substanzen und mit überschüssigem Kali. Aus neutralen und sauren Flüssigkeiten scheidet sich Metall ab. FIGUIER.

Im feuchten Zustande (als Hydrat, FIGUIER) schwarzviolett, im trocknen braunviolett. Wenn BERZELIUS das nach (1) dargestellte Oxydul als dunkelgrünes Pulver beschreibt, so rührt diese Farbe von beigemengtem Golde her. Das sich allmählich aus der Flüssigkeit absetzende Gold betrachtete BERZELIUS als von anfangender Zersetzung herrührend. Zersetzt sich erst bei 250° in Gold und Sauerstoff. — Unlöslich und unzersetzbar durch Wasser oder Weingeist. Nach (1) dargestelltes Oxydul vertheilt sich bisweilen im Waschwasser zu einer blauvioletten Flüssigkeit, aus der es sich in 2 oder 3 Tagen als blaue Wolke vollständig abscheidet. Verschiedene Salzlösungen fällen es augenblicklich aus der erwärmten

Flüssigkeit. FIGUIER. Zerfällt mit Salzsäure bald in Gold und Chlorid, BERZELIUS, FIGUIER, augenblicklich beim Kochen. FIGUIER. — Unverbindbar mit Säuren. BERZELIUS. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure sind ohne Einwirkung, Salpetersalzsäure löst schon in der Kälte zu Goldchlorid, wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich mit dem Oxydul stark gelb und setzt grünliches Goldjodür ab, welches theilweise gelöst bleibt. Beim Kochen der Lösung entwickelt sich Jod und setzt sich Gold ab. Wässrige Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. FIGUIER. Etwas löslich in Kali. BERZELIUS. Kali und Natron lösen das Oxydul nur im Augenblicke der Entstehung, FIGUIER; die Lösung zersetzt sich schon beim Concentriren im Vacuum in Gold und Goldoxyd-Alkali. FREMY. Ammoniak giebt mit dem Oxydul eine violette, schon beim Reiben fulminirende Verbindung, weniger explodirbar als Knallgold. FIGUIER.

	Im Vacuum.		FIGUIER. (2).	FIGUIER. (1).	(3).
2 Au	393	97,09	97,10	96,48	96,22
O	16	3,91	3,90	3,52	3,78
Au^2O	409	100,00	100,00	100,00	100,00

In unbestimmten Goldoxydulmengen wurde das Gold gewogen, der Sauerstoff gemessen. FIGUIER. BERZELIUS analysirte sein Oxydul nicht, aber fand, daß beim Zersetzen des Chlorürs mit Wasser $^2/_3$ des Goldes zurückblieben, $^1/_3$ als Chlorid in Lösung ging, und schloß daraus auf die Zusammensetzung des Oxyduls.

B. *Goldoxyduloxyd.* Au^2O^2. — *Oxyde d'or intermédiaire.* PRAT. — Man behandelt Gold mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Königswasser, welches überschüssige Salzsäure hält, versetzt die Lösung mit so viel halbgesättigt-kohlens. Kali, daß der gebildete Niederschlag sich wieder löst, und erwärmt das orangegelbe Filtrat. Letzteres fängt bei 55° an sich zu trüben, bei 60° scheidet es ein hellolivengrünes, bei 65 bis 95° ein dunkelolivengrünes Hydrat ab; beide entwässern sich freiwillig an der Luft und lassen fast schwarze, schwere, harte Massen von glänzendem muschligem Bruch. Die kalt bereitete salzsaure Lösung ist tief grün. Verdünnte Flußsäure vereinigt sich damit zu einem unlöslichen Körper. Conc. Sauerstoffsäuren verbinden sich mit dem Oxyduloxyd besonders in der Hitze. PRAT (*Compt. rend.* 70, 842; *J. B.* 1870, 379).

			PRAT. Hellolivengrün.	PRAT. Dunkelolivengrün.
2 Au	393	92,47		
2 O	32	7,53	8,0	7,74
Au^2O^2	425	100,00		

Purpurnes Goldoxyd? — *Bildung.* 1. Durch Verbrennung des Goldes. Ein Golddraht, durch den man den Schlag einer starken elektrischen Batterie leitet, verbrennt mit grünem Lichte zu einem Dampfe, der sich als Goldpurpur anlegt. — Auch in 200-fach verdünnter Luft entsteht purpurnes Oxyd, aber im luftleeren Raume zerstreut sich der Golddraht in feinen metallischen Kugeln. GUYTON-MORVEAU. Ein Goldblättchen im Kreise der Volta'schen Säule verbrennt mit grünem Lichte. THOMSON verbrannte den Golddraht im Knallgasgebläse. Gold, im Brennpuncte des Brennspiegels, theilt der verglasten Unterlage oberflächlich eine rothe Farbe mit.

Beimengung anderer Körper begünstigt die Oxydation des Goldes bei höherer Glühhitze und Bildung von meistens rothem Oxyd. Reibt man Blattgold mit verschiedenen Stoffen zusammen und erhitzt auf einer kleinen Kapelle vor dem Löthrohr, so zeigt sich Folgendes: Mit Kalium: Die sich bildende Legirung oxydirt sich schnell und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, mit Kieselsäure und Borax zu einem violetten Glase schmelzbar. Kalihydrat und kohlens. Kali wirken nicht auf das Gold, sondern ziehen in die Kapelle. — Mit Barythydrat oder salpeters. Baryt: Das Gold verschwindet und färbt den Baryt rothbraun. — Mit salpeters. Strontian: Das Gold verschwindet und färbt den Strontian bläulich und stellenweise roth. — Mit Kalkhydrat: Der Kalk färbt sich röthlich oder blaugrau. Schichtet man Blattgold mit Kalkhydrat in einem Tiegel und glüht, so verschwindet das Blattgold und färbt den Kalk fleischroth. — Mit angefeuchteter Magnesia: Lavendelblaues unschmelzbares Pulver unter Verschwinden des Goldes. — Die so mit Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia erhaltene Verbindung liefert mit Borax ein himmelblaues oder violettes Glas. — Blattgold, mit Seidenpapier zusammengerieben und verbrannt, läßt eine metallische Asche, welche mit der Lösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian befeuchtet und wieder geglüht, selten noch Metall zeigt. — Mit kalihaltender Kieselsäure: Rothe Färbung unter Verschwinden des Goldes. — Mit Chromoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und die Masse bleibt grün. — Mit kohlens. Manganoxydul oder Manganhyperoxyd: Das Gold verschwindet langsam. — Mit Uranoxyd: Das Gold läuft braun an und verschwindet im schmutziggrünen Uranoxydoxydul. — Mit Antimon: Das Antimon verraucht und läßt Gold. — Mit Antimonoxyd: Das Gold bleibt, färbt aber das Oxyd röthlich. — Mit Zink: Graues Pulver, unter Verschwinden des Goldes. — Mit Zinkoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und giebt ein graues Pulver. — Mit Zinn oder Zinnoxyd: Zuerst Legirung, dann graues Pulver. — Mit Eisenfeile: Das Gold verschwindet schnell und giebt eine graue Masse; glüht man diese so lange mit frischem Blattgold, als dieses verschwindet, so erhält man rothe Feilspäne, sehr wenig und ohne Gasentwicklung in verdünnter Schwefelsäure löslich. — Mit Eisenoxydoxydul: Das Gold verschwindet viel langsamer. — Mit Kobaltoxydhydrat: Das Gold wird matt, kupferroth, verschwindet aber nicht völlig. — Mit Nickeloxydulhydrat: Das Gold wird blaugrau, verschwindet bald völlig. — Mit Kupferfeile: Das Gold bleibt unverändert. — Die meisten mit den schweren Metalloxyden erhaltenen Verbindungen scheiden beim Schmelzen mit Borax das Gold metallisch aus, während sich das andere Oxyd im Borax löst. J. A. Buchner (*Repert.* 29, 1).

2. Aus neutraler und saurer Goldlösung wird durch viele reducirende Stoffe, zum Theil erst im Lichte oder in der Wärme, ein purpurrother Körper gefällt, welcher theils das purpurne Oxyd für sich, theils eine Verbindung desselben mit dem unveränderten oder veränderten fällenden Körper ist. S. die Reactionen des wässrigen Goldchlorids.

Proust, Buisson, Figuier u. A. halten den purpurnen Körper für höchst fein vertheiltes Gold, zu dessen Vertheilung die Gegenwart fremder Körper beitrage. Berzelius und Gmelin nehmen Sauerstoff darin an; früher sah Berzelius in dem rothen Körper das zwischen Goldoxydul und Goldoxyd intermediäre Oxyd. Später hielt Er ihn für Oxydul. Gegen beide Ansichten scheint zu sprechen, daß nach Figuier Salzsäure kein Gold daraus löst.

C. *Goldoxyd.* Au^2O^3. — a. *Wasserfreies.* — Das neben Chlorcalcium getrocknete Hydrat verliert bei 100° langsam sein Wasser und wird schwarzbraun. In stärkerer Hitze geräth es bald unter Sauerstoffentwicklung in eine schwache Bewegung und läßt zimmtbraunes pulvriges Gold. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 15, 21; *J. B.* 1866, 264).

	Bei 100°.		Wittstein.	Javal.	Oberkampf.
2 Au	393	89,12	89,24	89,35	90,9
3 O	48	10,88		10,65	9,1
Au^2O^3	441	100,00		100,00	100,0

b. *Gewässertes.* — 1. Wendet man bei der Elektrolyse von (schwefelsäurehaltigem) Wasser Goldelektroden an, so bedeckt sich die Anode mit einer dichten Kruste von gelbrothem Goldoxydhydrat, welches sich dann ablöst und in atlasglänzenden Schuppen in der Flüssigkeit vertheilt. A. RUNDSPADEN (*Dissert. über Elektr. des Wassers*, Göttingen 1869, 42; *J. B.* 1869, 151). — 2. Man sättigt wässriges Goldchlorid, frei von überschüssiger Salzsäure, genau mit kohlens. Natron und kocht, indem man die Flüssigkeit neutral erhält, so lange noch Niederschlag erfolgt. So bleiben von 30 g Gold nur noch 4 g gelöst. Um noch den Rest zu erhalten, übersättigt man das Filtrat mit kohlens. Natron und neutralisirt es dann genau mit Schwefelsäure in der Hitze. FIGUIER. — 3. Man fällt dieselbe Lösung kochend mit Barytwasser und entzieht dem Goldoxyd-Baryt durch Salpetersäure den Baryt, was aber nach PELLETIER schwierig vollständig gelingt. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 179). FIGUIER (*J. Pharm.* [3] 12, 401; *J. B.* 1847 u. 1848, 451) vermischt dieselbe Lösung mit Kalilauge, bis sie stark alkalisch ist, setzt Chlorbarium hinzu, bis der zuerst gelbe Niederschlag weiß zu werden beginnt, kocht den Niederschlag von Goldoxyd-Baryt einige Minuten mit verdünnter Salpetersäure, wäscht das dadurch ausgeschiedene Goldoxyd vollständig aus und trocknet im Dunkeln. — 4. Man erwärmt dieselbe Lösung mit überschüssiger Magnesia oder Zinkoxyd, und entzieht die Oxyde, welche sich mit dem abgeschiedenen Goldoxyd vereinigt haben, durch conc. Salpetersäure. PELLETIER. Auch WITTSTEIN empfiehlt diese Weise, obwohl nicht alles Gold als Oxydhydrat gefällt wird, sondern etwa $^1/_8$ als Goldoxyd-Magnesia in Lösung bleibt, daraus durch Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Eisenvitriol zu gewinnen. — 5. Man versetzt die Goldchloridlösung mit Kali bis zum Wiederlösen des anfangs entstehenden Niederschlags, kocht etwa $^1/_4$ Stunde, bis die dunkelbraune Lösung hellgelb geworden, versetzt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuß und wäscht mit Wasser vollständig aus. Das so erhaltene Hydrat hält noch Spuren Kali; es wird daher in conc. Salpetersäure gelöst, die Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 480; *J. B.* 1850, 333).

Braunschwarzes Pulver oder braune Masse von muschligem Bruche. Der noch feuchte Niederschlag ist je nach der Darstellungsweise verschieden gefärbt: nach (1) oder (2) okerbraun; kalt durch nicht überschüssiges Kali aus Goldchlorid gefällt zeisiggelb (nach FREMY dann aber chlorhaltig), so auch der aus Goldoxyd-Kali durch verdünnte Säuren gefällte; der durch conc. Säuren abgeschiedene ist olivengrün, zuweilen fast schwarz; durch Säuren von mittlerer Conc. wird er dunkelgelb erhalten. FIGUIER. Hält nach (1) dargestellt, im Vacuum oder an der Luft getrocknet noch 24 Proc. Wasser (8 At. = 24,62), nach (3) 29 Proc. (10 At. = 29 Proc.), welche bei 100° neben etwas Sauerstoff weggehen. FIGUIER. Das nach (3) dargestellte Hydrat giebt neben Chlorcalcium im Vacuum sehr langsam 11,1 Proc. Wasser (3 At. = 10,91) ab, ohne dabei Sauerstoff zu verlieren. WITTSTEIN. Vergl. a. — Verliert bei 245° allen Sauerstoff. FIGUIER. — Zersetzt sich im Licht. — In trocknem Wasserstoffstrome sehr schwach erhitzt, wird es zu Metall reducirt unter Bildung einer schönen, zuerst grünen, dann rothen Flamme. Frisch gefällt in kalter Kalilauge fast unlöslich, löst es sich beim Kochen und zerfällt dann theilweise in Goldoxydul

(und goldsaures Kali ?). FIGUIER. Vergl. Goldoxydul (3) und Goldsäure. PELLETIER hielt das so gefällte Goldoxydul für wasserfreies Oxyd. — Goldoxydhydrat löst sich nicht in halbgesättigt-kohlens. Alkalien, auch nicht in Ammoniak, wird aber durch letzteres gelblich gefärbt. H. ROSE. — Es löst sich wenig in siedendem wässrigem Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbarium zur gelblichen, etwas alkalischen Flüssigkeit. PELLETIER. Kalter Weingeist ist ohne Wirkung auf das durch Sättigung von Goldoxyd-Kali erhaltene Hydrat; beim Kochen wird sogleich Gold abgeschieden. FIGUIER. Wird durch Digestion mit weingeistigem Kali zu sehr zarten, glänzenden (in der Miniaturmalerei anwendbaren) Goldschuppen reducirt. PELLETIER. Goldoxyd mit Wasser und Jod gelinde erwärmt, giebt eine milchige Flüssigkeit, aus der sich ein hellgelbes Pulver absetzt, nach FIGUIER vielleicht ein höheres Jodgold, nach BERZELIUS wahrscheinlicher ein jodsaures Salz.

Im Vacuum neben Chlorcalcium.			WITTSTEIN.	RUNDSPADEN.
2 Au	393	79,39	79,33	81,20
3 O	48	9,70		9,09
3 H^2O	54	10,91	11,10	9,80
$Au.O^3.H^3$	495	100,00		100,09

Ueber andere Hydrate vergl. oben.

Goldoxydsalze. In den meisten Säuren ist das Goldoxydhydrat, selbst wenn es frisch gefällt war, fast unlöslich. Conc. Schwefelsäure löst etwas davon, welches aber durch Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden wird. Sehr conc. Salpetersäure löst leicht, PROUST, FREMY, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich jede Spur Gold wieder ab. FREMY. Vergl. schwefels. und salpeters. Goldoxyd (III, 1014 u. 1023). Rauchende Salpetersäure löst äußerst wenig und reducirt leicht theilweise wegen Gehalt an salpetriger Säure. H. ROSE. Phosphorsäure greift fast gar nicht an, Oxalsäure reducirt sogleich zu Oxydul und Metall. Von allen Sauerstoffsäuren löst Essigsäure allmählich am meisten. Die stark gelbbraune Auflösung setzt beim Aufbewahren viel, zum Theil reducirtes Oxyd wieder ab. Beim Kochen wird das Oxyd theilweise gefällt. H. ROSE. Flußsäure löst das Goldoxyd nicht, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen es leicht. FREMY. Wässrige Jodwasserstoffsäure bildet Goldjodür und macht Jod frei, PELLETIER, beim Kochen wird Gold abgeschieden. FREMY. — Die bis jetzt bekannten Goldoxydsalze sind meist gelb oder roth, sie schmekken herbe und ätzend und wirken giftig. In der Hitze lassen sie Gold und werden durch die meisten Metalle, durch Eisenvitriollösung u. s. w. reducirt (III, 1018). Die übrigen Reactionen siehe bei *wässrigem Goldchlorid.* — Einige Fälle, in welchen essigs. Goldoxyd sich anders verhält, mögen hier Platz finden: Kalihydrat fällt einen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst. So auch kohlens. Kali oder Natron. Durch kohlens. Baryt wird das Oxyd theilweise ausgeschieden. Zinnchlorür giebt einen gelben Niederschlag. H. ROSE.

Goldoxyd bildet mit den Alkalien und verschiedenen anderen Metalloxyden wahre Salze.

D. *Goldhyperoxyd.* Au^2O^4. *Bioxyde d'or.* PRAT. — Man löst Gold in Salpetersalzsäure, welche überschüssige Salpetersäure hält, übersättigt die Lösung mit halbgesättigt-kohlens. Kali und erwärmt. — Orangegelbes lichtbeständiges Pulver, das gegen 200° unter glänzendem weißen Funkensprühen einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt; in höherer Temperatur verliert es allen Sauerstoff und läßt Gold. Hält [wie getrocknet? S. M. J.] im Mittel 15 Proc. Sauerstoff (Rechn. 14,00). PRAT.

E. *Goldsäure.* Au^2O^5. — *Acide peraurique.* — Durch längeres Kochen des Goldoxyds mit wässrigem Kali erhält man unter Ausscheidung von Goldoxydul ohne alle Gasentwicklung eine Lösung von goldsaurem Kali und etwas Goldoxydkali, aus welcher durch Schwefel- oder Salpetersäure unter Entwicklung von Kohlensäure, nicht aber von Sauerstoff das Goldoxyd gefällt wird. Die schnell abfiltrirte, noch lebhaft gelbe Flüssigkeit färbt sich schon bei 60 bis 65° in einigen Augenblicken grün, trübt sich und setzt unter Bildung sehr kleiner Gasblasen Gold ab. — Wenn man neutrale Chlorgoldlösung so lange mit überschüssigem Kali kocht, bis sich viel Goldoxydul ausgeschieden hat, hierauf durch Chlorbarium, dann durch Barytwasser fällt, so entsteht ein erst gelber, dann grünlicher Niederschlag. Zersetzt man diesen durch Schwefelsäure, so bleibt Goldoxyd beim schwefels. Baryt und die Flüssigkeit hält Goldsäure. FIGUIER. — Ob diese Folgerungen stichhaltig sind, ist davon abhängig, ob FIGUIER ein von organischen Substanzen absolut freies Kali benutzte. BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 25, 199).

Gold und Phosphor.

Phosphorgold. — a. Durch Schmelzen des Goldes mit Phosphorglas und Kohlenstaub erhält man eine blaßgelbe, brüchige Masse von körnigem Bruche, welche 4 Th. Phosphor auf 100 Gold enthält. PELLETIER. — b. Durch Erhitzen von fein vertheiltem Gold mit Phosphor in einer zugeschmolzenen luftleeren Glasröhre erhielt ED. DAVY eine graue metallglänzende Masse, welche 14 Proc. (1 At. = 13,63 Proc.) Phosphor enthielt, der sich bei geringem Erhitzen verflüchtigte.

c. Au^4P^6. — Bei gelindem Erhitzen von Gold im Phosphordampfe entsteht ein graues Phosphorgold von 6,67 spec. Gewicht, welches in stärkerer Hitze wieder allen Phosphor entweichen läßt. Salzsäure greift die Verbindung nicht an, Salpetersäure verwandelt den Phosphor in Phosphorsäure und läßt das Gold ungelöst. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 1849, Mai 301; *J. B.* 1849, 247).

			SCHRÖTTER.
4 Au	786	80,87	79,77
6 P	186	79,13	
Au^4P^6	972	100,00	

Der durch überschüssiges Phosphorwasserstoffgas in Goldchloridlösung erzeugte schwarze Niederschlag ist nach OBERKAMPF Phosphorgold, nach H. ROSE (*Pogg.* 14, 184) metallisches Gold.

Gold und Schwefel.

Gold wird durch eine Lösung von Schwefelammonium, durch feuchten Schwefelwasserstoff oder durch Kochen mit Schwefel und Wasser oberflächlich in Schwefelgold

verwandelt und läßt sich dann nicht mehr amalgamiren. Beim Glühen, durch Behandlung mit Cyankalium, Chromsäure, Salpetersäure, saure Chlorcalciumlösung wird es von der Schwefelgoldschicht befreit. SKEY (*Chem. News* 22, 282; 23, 277; *J. B.* 1870, 1070; 1871, 344).

A. *Goldsulfür*. Au^2S? — Leitet man durch siedende Goldchloridlösung Schwefelwasserstoff, so fällt, während ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt wird, ein schwarzbraunes Pulver von dunkelgelbem Strich nieder, welches 92,97 Gold auf 7,03 Schwefel hält (Rechn. für Au^2S : 92,47 u. 7,53). BERZELIUS. — Ganz im Widerspruch hiermit fand LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 356; *J. B.* 1850, 333), daß unter diesen Umständen alles Gold reducirt wird, und daß die Lösung genau die nach der Gleichung: $8AuCl^3 + 3H^2S + 12H^2O = 8Au + 24HCl + 3H^2.O^2.SO^2$ berechnete Menge Schwefelsäure hielt. LEVOL's Lösung hielt 1 g Gold auf etwa 200 g Wasser.

B. *Goldsulfürsulfid*. Au^2S^2. — Man fällt kalte Goldchloridlösung durch Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelalkalimetall. Wenigstens bei Anwendung von Schwefelwasserstoff bildet sich auch Schwefelsäure, deren Menge der Gleichung: $8AuCl^3+9H^2S+4H^2O=4Au^2S^2+24HCl+H^2.O^2.SO^2$ entspricht. LEVOL. — Schwarzer Niederschlag. — Verwandelt sich in sehr gelinder Wärme unter Verdampfen des Schwefels in Gold. OBERKAMPF. Verliert erst bei 140° sein Wasser vollständig und zersetzt sich erst über 200°. LEVOL. Zersetzt sich im Chlorstrome bei mäßiger Wärme in Chlorschwefel und Gold. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 71). Bleibt der Niederschlag 2 Tage unter der überschüssigen Goldlösung, aus der er gefällt wurde, so werden Gold und Schwefelsäure gebildet. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 642). Er läßt sich ohne Zersetzung mit der Flüssigkeit, in welcher er gebildet wurde, kochen, kann aber nicht aus kochender Lösung dargestellt werden. LEVOL. Vergl. A. Löst sich in wässrigem Schwefelkalium zu Schwefelgoldkalium; in wässrigem Kali nur theilweise (zu Schwefelgoldkalium und unterschwefligs. Kali, BERZELIUS), während Gold zurückbleibt, OBERKAMPF; löst sich in wässrigem Cyankalium, HAHN (*Berg- und hüttenmänn. Zeit.* 29, 66; *Chem. Centr.* 1870, 148), nicht in Salpetersäure oder Salzsäure, leicht in dem Gemisch beider Säuren. Die Bestandtheile lassen sich nach OBERKAMPF nicht durch Schlämmen trennen, daher der Niederschlag nicht mit PROUST als ein Gemenge zu betrachten ist.

	Bei 140°.		LEVOL.
2 Au	393	86	85,4
2 S	64	14	13,5
Au^2S^2	457	100	98,9

Wenn OBERKAMPF in diesem Sulfid 80,39, FELLENBERG 81,5 Proc. Gold fanden, so möchte dies in nicht vollständigem Austrocknen seinen Grund haben. Nur LEVOL bestimmte den Schwefel.

C. *Goldsulfid*. Au^2S^3? — Man schmelzt überschüssiges Gold mit Fünffach-Schwefelkalium, löst in Wasser und fällt durch eine Säure das Schwefelgold in dunkelgelben Flocken, die beim Trocknen braun werden. BERZELIUS.

D. *Saures unterschwefligsaures Goldoxydul*. $3H^2.O^2.S^2O,Au^2.O^2.S^2O, xH^2O$. — Darstellung beim unterschwefligs. Goldoxydulbaryt (III, 1035). Läßt sich im Exsiccator unzersetzt, zu einem sauren, an der Luft unveränderlichen Syrup verdunsten. FORDOS u. GÉLIS.

E. *Schwefelsaures Goldoxydul*? — *Protosulfate d'or*. PRAT. — Man erhitzt Goldschwamm (III, 1004) mit schwefels. Jodsäure, $3H^2.O^2.SO^2,2H.O.JO^2$ [I, 2, 299; s.

auch Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 5)] auf 300°, bis das Gemisch dunkel orangefarben geworden ist, löst dann in rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und kocht, wo sich ein reichlicher brauner Niederschlag abscheidet, der gewaschen, getrocknet und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt wird. Prat.

F. *Schwefelsaures Goldoxyd. Sesquisulfate d'or?* Prat. — 1. Das Goldoxyd löst sich etwas in kaltem Vitriolöl zu einer gelben sehr sauren Flüssigkeit, welche bei gelindem Erwärmen oder bei Wasserzusatz metallisches Gold fallen läßt. Pelletier. Beim Uebergießen von Goldoxyd mit conc. Schwefelsäure bildet sich eine trübe Flüssigkeit, welche bei gelindem Erhitzen klar und gelblich wird. Beim Verdünnen bleibt sie entweder ganz klar oder giebt nur einen purpurrothen Niederschlag von äußerst fein zertheiltem Golde. Die Lösung giebt mit Eisenvitriol, Oxalsäure und Zinnchlorür die gewöhnlichen Reactionen. Allen (*Chem. News* 25, 85: *Chem. Centr.* 1872, 308). — 2. Fein zertheiltes Gold löst sich beim Digeriren mit heißer conc. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zur gelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser violettes oder braunes Gold abscheidet, Reynolds (*Chem. News* 10, 167; *J. B.* 1864, 286), ebenso bei der Elektrolyse einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure und 1 Th. conc. Salpetersäure mittelst einer Grove'schen Kette, deren + Pol aus Gold, der — Pol aus Platin besteht. Durch Zusatz von Salzsäure oder löslichen Chlormetallen zu diesen Lösungen bildet sich Goldchlorid, nicht mehr durch Wasser fällbar. Spiller (*Chem. News* 10, 173; *J. B.* 1864, 286). — 3. Erhitzt man gefälltes Gold mit chlorfreiem übermangans. Kali und conc. Schwefelsäure einige Minuten, so bildet sich nach dem Verdünnen mit Wasser eine Lösung, die reichlich Gold enthält. Allen. — Das „*sesquisulfate d'or*" [wie dargestellt?] krystallisirt sehr schwierig, ist getrocknet purpurroth, zeigt sich beim Erhitzen auffallend beständig, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich mit viel Wasser in unlösliches Oxydul- und lösliches Oxydsalz. Prat. [Wo bleibt der Sauerstoff?]

D. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelgold.* — $Au^2.S^3.(CS)^3$. — Chlorgoldlösung bildet mit wässrigem Schwefelkohlenstoffcalcium ein trübes Gemisch, aus dem sich unter Klärung ein graubrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag absetzt. Dieser entwickelt bei der Destillation Schwefel und läßt Gold, durch Kohle geschwärzt. Berzelius.

Gold und Selen.

Selengold. — Gold und Selen vereinigen sich nicht in der Hitze. Berzelius. — Man leitet bei vollkommenem Lichtabschluß Selenwasserstoff in wässriges Goldchlorid. Im Tageslicht mischt sich dem Niederschlage metallisches Gold bei. — Schwarz, amorph, von 4,65 spec. Gew. bei 22°. — Wird beim Erhitzen an der Luft matt dunkelgrau, unter Verflüchtigung von allem Selen. Mit Quecksilber in der Röhre erhitzt, bildet es Selenquecksilber, das neben überschüssigem Quecksilber krystallisch sublimirt. Leicht in Salpetersalzsäure oder Schwefelalkalimetallen löslich; Salpetersäure löst das Selen. Schweflige Säure fällt aus der Lösung in Salpetersalzsäure Selen und Gold nebeneinander. Uelsmann (*Ueber Selenverbind.*, Göttingen 1860, 28; *J. B.* 1860, 90).

			Uelsmann (Mittel).
2 Au	393	62,38	62,77
3 Se	237	37,62	
Au^2Se^3	630	100,00	

Gold und Jod.

Unter gewöhnlichem Druck wird Gold von Jod und Wasser nicht angegriffen, in zugeschmolzenen Röhren löst sich Blattgold bei etwa 50° allmählich. Die ätherische

Jodlösung löst Blattgold im intensiven Sonnenlicht bei gewöhnlichem Druck. Eisenjodid (vergl. III, 351), so wie die den höheren Oxyden des Mangans, Wismuths und anderer Metalle entsprechenden Jodide werden durch Gold unter Bildung von Goldjodür zersetzt, wenn man Blattgold mit einem Gemenge des Oxydes und Jodwasserstoffsäure behandelt. Mit Aether übergossenes Blattgold löst sich beim Einleiten von Jodwasserstoff schnell. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 318; *J. B.* 1866, 264).

A. *Goldjodür.* — 1. Aus Goldoxyd und wässrigem Jodwasserstoff: $Au^2O^3 + 6HJ = 2AuJ + 3H^2O + 4J$. PELLETIER. — 2. Man fällt neutrale Goldchloridlösung durch wässriges Jodkalium, Jodwasserstoffsäure oder Eisenjodür, welche Fällungsmittel langsam, unter Umrühren und im richtigen Verhältniß zugefügt werden müssen, da ein Ueberschuß einen Theil des Niederschlages unter dunkler Färbung der Flüssigkeit lösen würde. Der Niederschlag ist durch Decantiren mit Wasser zu waschen, dann vom beigemengten Jod durch Erwärmen auf 35° zu befreien; Kochen mit Wasser oder anhaltendes Waschen mit Weingeist würde Zersetzung bewirken. PELLETIER. FORDOS (*J. Pharm.* 27, 653; *Repert.* 75, 344). Erhitzt man Goldlösung mit überschüssigem Jodkalium, so erscheinen beim Erkalten goldgelbe Schuppen eines Gemenges von Goldjodür mit Gold. JOHNSTON. Fällt man mit Jodammonium und wäscht durch Decantiren mit Weingeist, so ist das Goldjodür halbkrystallisch, fast weiß. MEILLET (*J. Pharm.* 27, 665). — 3. Man zersetzt Goldchlorür durch Uebergießen mit wässrigem Jodkalium. JOHNSTON. — 4. Auch durch Kochen von Goldpulver mit Jodwasserstoff und etwas Salpetersäure wird, falls man das heiße Filtrat in wässrige Jodwasserstoffsäure einfließen läßt, Goldjodür als citrongelbes Krystallpulver erhalten. PELLETIER. — Das Goldjodür ist, wie es scheint, citrongelb oder grüngelb, letztere Färbung zeigt vielleicht freies Gold an. Geruchlos, anfangs geschmacklos und erst in Folge von Zersetzung auf der Zunge Geschmack äußernd. FORDOS. — Färbt sich beim Aufbewahren grüngelb, entwickelt Jod und vergoldet die Wandungen der Flasche. Beim Erwärmen auf 50 bis 60° erfolgt die Zersetzung rascher, bei 70° im Luftstrom ist sie in 3 Stunden durch Auftreten eines Goldüberzuges sichtbar; bei 120° ist sie rasch und vollständig. Auch Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, welche in der Kälte nicht zersetzen, bewirken in der Wärme dieses Zerfallen. Brom und Chlor bilden Goldbromid und Goldchlorid; wässriges Chlor wirkt nach FORDOS nicht ein. Wässrige Jodwasserstoffsäure scheidet $^2/_3$ des Goldes aus, unter Bildung von Wasserstoffgoldjodid; entsprechend bilden Jodkalium und Eisenjodür Gold und Goldjodidverbindungen. — Eisen erzeugt bei Gegenwart von Wasser Eisenjodür und Gold, Kalilauge scheidet Gold ab, zugleich Jodkalium und jods. Kali erzeugend. PELLETIER. FORDOS. Auch viele organische Verbindungen scheiden das Gold ab, doch wirkt Weingeist erst nach einigen Stunden, Aether schneller; Gummi verhindert die freiwillige Zersetzung des Goldjodürs.

			FORDOS (2).	JOHNSTON (3).	PELLETIER (4).
Au	196,5	59,82	61,13	61,15	66
J	127	40,18	38,87	38,85	34
AuJ	323,5	100,00	100,00	100,00	100

B. *Goldjodid.* AuJ^3. — Fügt man normale Goldchloridlösung allmählich zu wässrigem Jodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün

und giebt einen dunkelgrünen Niederschlag von Goldjodid, der sich beim Schütteln wieder löst. Nachdem auf 4 At. Jodkalium 1 At. Goldchlorid zugefügt ist, erzeugt mehr Goldlösung unter Entfärbung der Flüssigkeit einen bleibenden dunkelgrünen Niederschlag von Goldjodid, weil hierdurch das zuerst gebildete Kaliumgoldjodid zersetzt wird. $4KJ + AuCl^3 = 3KCl + KJ,AuJ^3$ und: $3(KJ,AuJ^3) + AuCl^3 = 3KCl + 4AuJ^3$. — Der Niederschlag läßt sich ohne bedeutende Zersetzung waschen, beim Trocknen verliert er viel Jod. An der Luft wird er allmählich zu gelbem Goldjodür, dann zu reinem Gold. Auch durch Alkalien und Erden wird Goldjodid zersetzt. — Es bildet mit wässrigem Jodwasserstoff und mit Jodmetallen sehr dunkelgefärbte Doppelsalze. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 9, 266).

C. *Wasserstoffgoldjodid.* — 1. Man löst fein vertheiltes Gold in jodhaltiger, PELLETIER, oder Goldjodid, JOHNSTON, Goldjodür, FORDOS, in wässriger Jodwasserstoffsäure. In letzterem Falle scheidet sich Gold ab. — Die dunkelrothbraune Lösung läßt beim freiwilligen Verdunsten kleine schwarze Säulen, die sich an der Luft, wohl durch Verlust von Jod, schön purpurn färben. JOHNSTON. Ob die Säulen Goldjodid sind, oder Wasserstoffgoldjodid, wurde nicht untersucht. FORDOS erhielt Nadeln, PRAT kleine Rhomboeder. — Ammoniak fällt aus der Lösung eine verpuffende Verbindung (III, 1024).

D. *Jodsaures Goldoxyd.* — Jodsäure und jods. Kali geben mit Goldchlorid einen gelben, in viel Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL. — Gold wird durch wässrige Jodsäure auch beim Erhitzen nicht angegriffen. DITTE (*Thèses sur l'acide jodique*, Paris 1870, 26).

Gold und Brom.

Goldbromid. — 1. Das Gold löst sich langsam in wässrigem Brom zu einer Flüssigkeit, welche thierische Stoffe violett färbt, und bei deren Verdunsten gelbes Bromgold bleibt, welches beim Erhitzen in Bromdampf und Gold zerfällt. BALARD. — Die Lösung erfolgt reichlich, mit rother Farbe, beim Abdampfen bleibt grauschwarzes Bromgold, welches beim Glühen 50 Proc. Gold läßt. LAMPADIUS. Rechn. für $AuBr^3$ = 45,02; [also hielt LAMPADIUS' Bromid wohl Bromür]. Auch die ätherischen und wässrigen Hyperbromide und Sesquibromide des Mangans, Kobalts und anderer Metalle lösen Blattgold durch Bildung von Goldbromid; Eisenbromid löst es bei 50°. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, 318; *J. B.* 1866, 263). — Das Bromgold löst sich leicht in Wasser zu einer dunkelscharlachrothen Flüssigkeit, welche scharlachrothe Krystalle liefert. Ein Th. dieser Krystalle färbt 5000 Th. Wasser noch merklich. LAMPADIUS (*Schw.* 50, 377). — 2. Bromwasserstoff bildet mit Chlorgoldlösung ein dunkelrothes Gemisch, aus dem sich Salzsäure abdestilliren und Goldbromid durch Aether ausziehen läßt. WILSON (*Athenaeum* 1839, 674; *Berzel. J. B.* 20, 108).

Gold und Chlor.

A. *Goldchlorür.* — Man erhitzt Goldchlorid unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzpuncte des Zinns, BERZELIUS; auf 120 bis 150°, FIGUIER; anfangs auf 230 bis 300°, falls die Masse gut vertheilt ist, dann sobald sie grünlich wird, schwächer und zuletzt nur auf 200

bis 180°. Hierbei wird das Chlorid zunächst braunroth, dann schmutzig braun, gelbbraun und trocken, grünlich und zuletzt rein gelb, worauf man die noch stetig Chlor entwickelnde Masse vom Feuer nimmt, zerreibt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und verschlossen bewahrt. LEUCHS (*J. pr. Chem.* [2] 6, 156; *Chem. Centr.* 1873, 20). — Nach dem Erkalten gelbweiß. BERZELIUS. LEUCHS. — Zersetzt sich in stärkerer Hitze in Chlor und Gold, mit Wasser in Gold und sich lösendes Chlorid, und zwar im Dunkeln langsam, im Licht schneller, BERZELIUS; bei 2° nicht in einigen Minuten, LEUCHS; beim Kochen fast augenblicklich. BERZELIUS. Wässriges Kali zerlegt in Oxydul und Chlorkalium. BERZELIUS.

			FREMY.
Au	196,5	84,7	84,91
Cl	35,5	15,3	15,09
AuCl	232	100,0	100,00

	LEUCHS. a.	b.	c.
AuCl	94,00	96,88	99,76
$AuCl^3$	4,07	2,10	
Au	1,93	1,02	0,24
	100,00	100,00	100,00

a war schmutzig grünlich, bei 150° dargestellt, b war grünlich, c rein hellgelb, beide waren bei 200 bis 300° dargestellt. LEUCHS.

B. *Goldchlorürchlorid.* — Goldschwamm (III, 1004) oder Goldchlorür lösen sich beim Erwärmen mit einer Goldchloridlösung. PRAT.

C. *Goldchlorid.* $AuCl^3$. — 1. Chlorgas wird von erwärmtem Blattgold ohne Feuererscheinung aufgenommen; geschmolzenes Gold wird vom Chlorgase nicht angegriffen (III, 1003). Leitet man das Chlor bei 300° über Blattgold, so sublimirt das Goldchlorid in röthlichen voluminösen Krystallen. DEBRAY (*Compt. rend.* 69, 985; *J. B.* 1869, 291). Nach PRAT erzeugen Einfach- und Dreifach-Chlorgold beim Erhitzen im Chlorstrom chlorreichere Krystalle. — 2. Fein vertheiltes Gold löst sich schon bei gewöhnlicher Temp. in Chlorwasser, Salpetersalzsäure u. anderen Chlor entwickelnden Gemischen. So auch nach NICKLÈS in den wässrigen und ätherischen Lösungen der Hyperchloride des Mangans, Kobalts und Nickels. Auch durch Phosphorchlorid wird gefälltes Gold ruhig in Goldchlorid verwandelt. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 16).

Die Lösung in Salpetersalzsäure verliert die überschüssige Säure beim Abdampfen nicht völlig, ohne daß etwas Goldchlorür erzeugt wird; daher man eine säurefreie Lösung, *normale Goldlösung*, nur durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlorür erhält. BERZELIUS. — Dunkelrubinrothe oder rothbraune Masse, die sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbt. Verliert bei 150° und höherer Temp. 2 At. Chlor und läßt Goldchlorür (III, 1006); bei stärkerem Erhitzen, BERZELIUS, oder falls die Feuchtigkeit der Luft hinzutreten kann, bei derselben Temp., bei welcher die Bildung des Chlorür erfolgt, bleibt metallisches Gold. LEUCHS. Daher ist ein Aufhören der Chlorentwicklung beim Erwärmen in offenen Gefäßen vorher nicht zu bemerken. LEUCHS. — Löst sich in wenig Wasser mit braunrother, in mehr mit rothgelber Farbe. Die Lösung röthet Lackmus und liefert mit anderen Chlormetallen rothgelbe Doppelsalze. Es löst sich in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen, die jedoch allmählich reducirend wirken.

C. *Wasserstoffgoldchlorid.* — 1. Man löst Gold in Salpetersalzsäure, welche einen Ueberschuß von Gold und Salzsäure enthält, so daß alle Salpetersäure zersetzt wird; oder dampft die Lösung wiederholt mit Salzsäure ein, oder versetzt die Lösung des Goldchlorids mit Salzsäure, wodurch sie sogleich blasser gelb wird. BERZELIUS. Die so erhaltenen Lösungen gestehen beim Abdampfen und Erkälten [beim Verdunsten neben Kalk und Vitriolöl, WEBER (*Pogg.* 131, 445; *J. B.* 1867, 314)] zu einer aus Blättern bestehenden Krystallmasse von bitterlich herbem, nicht metallischem Geschmack. PROUST. Sie liefern hellgelbe lange 4-seitige Säulen und abgestumpfte Oktaeder. THOMSON (*System*). Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Salzsäure und Chlor, und lassen ein Gemenge von Goldchlorid und -Chlorür. BERZELIUS. Sie zerfließen an der Luft, PROUST; sind jedoch in Wasser nicht ganz so löslich, wie B. BERZELIUS. Die Lösung *(saure Chlorgoldlösung)* ist citrongelb ins Pomeranzengelbe; sie schmeckt herbe und bitter und färbt die Haut bei Lichteinwirkung purpurroth.

			WEBER (Mittel).
Au	196,5	49,94	49,49
H	1	0,25	
4 Cl	142	36,09	35,37
3 H^2O	54	13,72	
$HCl,AuCl^3,3H^2O$	393,5	100,00	

Die Chlorbestimmung wurde auf eine nicht ganz zuverlässige Weise ausgeführt, was jedoch im vorliegenden Falle das Resultat kaum beeinflussen kann. Vergl. Natriumgoldchlorid (III, 1034).

Die normale und die saure Goldlösung zeigen folgende Reactionen. Viele Stoffe reduciren daraus metallisches Gold, salpeters. Quecksilberoxydul und einige organische Verbindungen bilden Goldoxydul oder purpurnes Oxyd (III, 1008). Die sehr verdünnte normale Lösung setzt bei dreijährigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche im Schatten Goldflitter ab, die saure bleibt unverändert. BASSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 46). Auch in einem mit Stickstoff gefüllten Gefäße setzt die normale Lösung Gold ab, ebenso beim Verdunsten an der Luft. FISCHER (*Pogg.* 17, 137). Hier sind wohl organische Stoffe wirksam. KR. — Hindurch geleiteter Wasserstoff färbt die normale Lösung ohne Bildung eines Niederschlags schön purpurroth; bei langem Stehen wird etwas Gold abgeschieden, beim Erhitzen unter Absatz von Gold sogleich die gelbe saure Goldlösung gebildet. OBERKAMPF. BUISSON und FIGUIER erhielten beim Durchleiten von Wasserstoff einen braunen Niederschlag, PROUST und SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 65, 268) weder Röthung noch Fällung. GMELIN beobachtete mit gereinigtem Wasserstoff im Tageslicht Fällung von etwas Gold, aber keine Farbenveränderung, nach RUSSELL (*Chem. News* 28, 277; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 265) wird alles Gold gefällt. — Phosphor schlägt aus der normalen und der sauren Lösung in kurzer Zeit das Gold als eine, den Phosphor überziehende, gelbe ductile Haut nieder. — Unterphosphorige Säure, DULONG, und phosphorige Säure fällen das Gold aus beiden Lösungen schnell als Metallpulver. Mit der Goldlösung auf Papier gemachte Schriftzüge in einer Luft und Phosphor haltenden Flasche werden metallisch. GROTTHUSS. — Phosphorwasserstoffgas fällt aus der Goldlösung metallisches Gold. H. ROSE (*Pogg.* 14, 184). Nach OBERKAMPF, nicht nach H. ROSE fällt überschüssiges Phosphorwasserstoffgas auch

Phosphorgold. — Schwefel wirkt auf die kalte Goldlösung nicht ein; in der heißen wird er mit Goldadern durchzogen. FISCHER (*Pogg.* 12, 505). Die Schwefelverbindungen von Kupfer, Eisen, Arsen, Blei, Zink, Molybdän, Zinn, Quecksilber, Wismuth, Platin und Gold überziehen sich in einer Goldchloridlösung mit einer dünnen Haut. SKEY (*Chem. News* 23, 232; *J. B.* 1871, 344). — Schweflige Säure reducirt die Goldlösung, so daß sie das Licht mit bläulicher Farbe durchfallen läßt; beim Kochen scheidet sich das Gold als braunes Pulver ab. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82). Sehr verdünnte Goldchloridlösung wird in der Kälte nur entfärbt, in der Hitze sogleich reducirt. H. ROSE. Die Reduction erfolgt auch bei großer Verdünnung, nur nicht bei sehr überwiegender Salzsäure, selbst wenn man diese durch Ammoniak abstumpft. WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 18, 295). — Wird die mäßig verdünnte Goldchloridlösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann schweflige Säure eingeleitet, so bleibt sie selbst beim Erwärmen vollständig klar, erst beim Verdünnen wird Gold gefällt. Die conc. Lösung, mit Ammoniak übersättigt, liefert einen voluminösen fleischfarbenen Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit setzt allmählich einen mennigrothen ab. Die erkältete conc. Lösung, in conc. Ammoniak unter Vermeidung von Temperaturerhöhung getropft, giebt allmählich weißes seidenglänzendes schwefligs. Goldoxydulammoniak (III, 1025). HAASE. Schwefligs. Alkalien verhalten sich wie schweflige Säure, BERTHIER; sie entfärben nur, reduciren aber selbst bei langem Kochen erst, wenn man die Lösung mit Salzsäure übersättigt. H. ROSE. Selen wirkt nur auf die heiße Goldlösung und überzieht sich mit Gold, welches die weitere Einwirkung hindert. FISCHER. — Stickoxyd und der Dampf der rauchenden Salpetersäure reduciren aus der normalen und der sauren Lösung das Gold. Jede Blase des Stickoxydes wird von Gold eingehüllt, und bald ist alles Metall gefällt. FISCHER (*Pogg.* 17, 137). Auch salpetrigs. Kali fällt das Gold aus der sauren Lösung rasch und vollständig. FISCHER (*Pogg.* 17, 480). Die Lösung der salpetrigen Säure reducirt augenblicklich das Goldchlorid. FREMY (*Compt. rend.* 70, 61). — Die meisten unedlen Metalle, so wie Quecksilber, Silber, Palladium und Platin fällen das Gold, theils metallisch als braunes Pulver, oder als vergoldenden Ueberzug, theils als Pulver. *Magnesium* fällt die Goldlösung. ROUSSIN (*J. Pharm.* [4] 3, 413; *J. B.* 1866, 170). *Mangan* reducirt sie sehr schwach, *Arsen* rasch. FISCHER. Es giebt einen Purpur. LESAGE. *Antimon*, welches sehr langsam wirkt, wird vergoldet. FISCHER. Es erzeugt einen Purpur. LESAGE. *Tellur* bekleidet sich mit Gold, wodurch die weitere Wirkung, selbst in der Wärme, gehemmt wird. FISCHER (*Pogg.* 12, 502). *Wismuth* fällt das Gold schon in einigen Stunden vollständig und wird vergoldet. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es liefert einen Purpur. LESAGE. *Zink* fällt das Gold rasch und vollständig als braunes Pulver. *Kadmium* bewirkt langsame Fällung als braunes Pulver. *Zinn* fällt rasch zuerst metallisches Gold, dann Goldpurpur. FISCHER. Es fällt (reinen, FIGUIER) Purpur. PELLETIER. In einer so stark verdünnten Goldlösung, daß Eisenvitriol kein Gold mehr anzeigt, giebt ein Zinnstreifen nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure noch eine rosa Färbung und nach einigen Stunden einen Niederschlag von Goldpurpur. FIGUIER. *Blei* bewirkt rasche metallische Fällung in Dendriten. *Eisen* und *Kobalt* fällen das Gold schnell und vollständig als braunes Pulver. *Nickel* wirkt eben so, doch langsamer. *Kupfer* fällt das Gold schnell und vollständig als braunes Pulver. *Quecksilber* nimmt das Gold langsam zu einem Amalgam auf. *Silber* bewirkt langsame Fällung des Goldes. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es erzeugt einen Purpur. THOMSON (*System*). *Platin* reducirt Gold aus der neutralen Lösung und aus der Lösung des Natriumgoldchlorids, aber nicht aus der sauren Goldlösung. Das Platin behält diese Wirkung, nachdem es mit

Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure gekocht wurde, aber nicht mehr nach dem Kochen mit Vitriolöl. FISCHER (*Pogg.* 16, 124). *Palladium* fällt das Gold vollständig. FISCHER (*Pogg.* 10, 607). Titan, Wolfram, Molybdän und Chrom wirken nicht reducirend. FISCHER (*Pogg.* 16, 127). — Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas fällen aus der Goldlösung das Gold, ersteres unter Bildung von arseniger Säure. SOUBEIRAN. JACQUELAIN. Arsenige Säure, in Salzsäure gelöst, fällt das Gold langsam, in der Wärme schnell. LEVOL. — Antimonchlorür fällt vollständig, bei großer Verdünnung als besonders schönes mattes goldfarbiges Pulver, bei größerer Concentration dendritisch. Das sich bildende Antimonchlorid zerfällt mit dem Wasser in Salzsäure und Antimonsäure, welche sich dem Golde beimengen kann, daher das Gold in einem Gemisch von wenig Salpetersäure und viel Salzsäure gelöst werden muß. Die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure reducirt nicht das Gold. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 76, 505; *J. pr. Chem.* 24, 253). — Eisenoxydulsalze, wie Eisenvitriol, fällen aus der normalen und sauren Lösung das Gold als zartes braunes Pulver, welches der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte eine braune, bei durchfallendem Lichte und hinreichender Verdünnung eine blaue Farbe ertheilt. Eine Lösung von Chlorgold, welche 1 Th. Gold in 640000 Th. Flüssigkeit hält, erscheint bei Eisenvitriolzusatz merklich violett. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 586). Die Fällung, auch einer sehr verdünnten Goldlösung, erfolgt vollständig; Zusatz von viel Salzsäure beschleunigt die Wirkung, Erhitzen bewirkt Vereinigung des Goldes zu Blättchen. MORIN. Sehr wenig Eisenoxydulsalz in goldchloridreichen Lösungen bewirkt besonders bei Gegenwart von Chloralkalimetallen keine Reduction. H. ROSE (*Traité complet de chim. anal.*, Paris 1862, 2, 369). Löst man Goldchlorid in Kali, so erzeugt Eisenvitriol einen schwarzen Niederschlag von Eisenoxyd-Goldoxydul, bei sehr verdünnter Goldlösung wird die Flüssigkeit purpurfarben. Diese Reaction übertrifft an Empfindlichkeit die des Zinnchlorürs. H. ROSE (*Traité complet de Chim. anal.*, Paris 1859, 1, 234). Schwefels. Manganoxydul, schwefels. Kobaltoxydul, schwefels. Nickeloxyd geben mit der kalischen Goldchloridlösung ähnliche schwarze Niederschläge, aus Goldoxydul und höheren Oxyden den genannten Metalle bestehend. H. ROSE. — Zinnchlorür fällt aus der concentrirteren normalen oder sauren Goldlösung braunes pulvriges Goldzinn, aus der verdünnten Goldpurpur. Eine Chlorgoldlösung, welche 1 Th. Gold auf 10000 Th. Flüssigkeit hält, giebt mit Zinnchlorür einen rothen Niederschlag, bei 20000 bis 40000 Th. weinrothe Färbung, bei 80000 Th. braunrothe, bei 160000 bis 320000 Th. blaßbraune Färbung; diese ist bei 640000 Th. kaum noch merklich. LASSAIGNE. — Ein Gemisch der Chlorgoldlösung mit salzsaurem Fünffach-Chlorantimon oder Dreifach-Chlorwismuth giebt nicht nur mit Zinnchlorür, sondern auch mit Eisenvitriol oder salpeters. Quecksilberoxydul einen purpurnen Niederschlag. BUISSON (*J. Pharm.* 16, 638 u. 641). Dagegen erhielt DESMAREST (*J. Pharm.* 17, 219) aus Chlorgoldlösung, mit saurem Antimonchlorür, oder salpeters. Wismuthlösung gemischt, dann mit sehr verdünntem Eisenvitriol versetzt, bloß einen Niederschlag von metallischem Gold und keinen Purpur. Die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure fällt aus der normalen und sauren Goldlösung das Gold, PROUST; eben so die Lösung des Kupferbromürs in Bromwasserstoffsäure. LÖWIG. — Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt dicke dunkelblaue Flocken, die beim Erhitzen in blauschwarzes Goldpulver übergehen. Der mit der sauren Lösung in der Kälte erzeugte Niederschlag ist violett, und hält Gold, Quecksilber und Chlor. PROUST. Er ist blaugrau, und eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit rothem Goldoxyd. FISCHER (*Schw.* 56, 363). Er ist violettes Goldoxydul. FIGUIER. Mischt man die beiden, nach bestimmten Verhältnissen bereiteten, conc. sauren Lösungen bei 100°, so wird das Gold als zartes, zum Porcellanmalen geeignetes Pulver gefällt.

Viele organische Verbindungen scheiden aus der Goldlösung theils metallisches Gold, theils rothes Oxyd ab, welches dann mit der mehr oder weniger zersetzten organischen Verbindung einen rothen Niederschlag bildet. Bringt man dabei metallisches Gold in die Lösung, so schlägt sich alles reducirte Gold auf dem eingelegten nieder. DAINTREE. Wie eingelegtes Gold verhalten sich nach WILKINSON, NEWBERRY u. SKEY (*Chem. News* 23, 232; *J. B.* 1871, 344) auch die Schwefelmetalle, welche, wie oben (III, 1009) angeführt, sich in einer Goldlösung mit einer dünnen Goldschicht bekleiden. — Oxalsäure fällt aus der normalen und sauren Lösung langsam im Dunkeln, schneller im Lichte alles Gold metallisch, unter Entwicklung von Kohlensäure. PELLETIER. Das Gemisch färbt sich sogleich bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem grün, und setzt bei 24-stündigem Erwärmen alles Gold in Metallblättchen ab. G. ROSE (*Pogg.* 23, 170). Die Goldlösung, auf krystallisirte Oxalsäure oder oxals. Ammoniak getröpfelt, giebt in 15 Stunden eine lebhafte rothe Färbung. BUISSON. Diese rothe Färbung vermochte BERZELIUS (*Berzel. J. B.* 11, 119) auf keine Weise zu erhalten. Im Sonnenlicht oder in der Wärme können Oxalsäure oder Citronsäure Purpur liefern. DESMAREST. Eine weingeistige Oxalsäurelösung reducirt weingeistiges Goldchlorid nicht. Salzsäure und besonders Chloralkalimetalle verlangsamen und verhindern namentlich in concentrirterer Lösung die Reduction des Goldes durch Oxalsäure. H. ROSE. Ameisensäure und ameisens. Kali fällen die verdünnte Lösung nur sehr unvollkommen, und selbst beim Einkochen mit viel Kalisalz bleibt 1/3 Gold gelöst. MORIN (*J. Pharm.* 26, 104). Weins., citrons., oder essigs. Kali fällen aus der Goldlösung das metallische Gold ohne Kohlensäurebildung. PELLETIER. Weins. Natron fällt das Gold erst beim Erhitzen, dann aber rasch. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 2, 95). Ueberschüssige Salzsäure erschwert oder hindert die Fällung durch diese Salze. PELLETIER. Bei überschüssigem Kali fällt Goldoxydul. FIGUIER. Brenztraubensäure fällt beim Erhitzen des Gemisches das Gold vollständig und mit Metallglanz. BERZELIUS (*Pogg.* 36, 29). Gallussäure (und Pyrogallussäure, H. ROSE) scheiden auch aus der verdünnten sauren Lösung unter erst gelblicher, dann brauner Färbung sogleich metallisches Gold. Galläpfeltinctur färbt die Lösung erst braun, dann purpurroth, und fällt dann metallisches Gold. PFAFF (*Analyt. Chem.*). Aether, flüchtige Oele und frischgeglühte Kohle scheiden das Gold nur im Sonnenlichte oder bei 100° ab. RUMFORD (*Scher. J.* 2, 3). Erstere bewirken Vergoldung der Gefäßwandungen; die Kohle bedeckt sich stellenweise mit Gold. Zucker, Manna, Gummi, Obstsäfte und das Decoct von Katechu, Sumach, Gelbholz, Fustelholz, Avignonkörnern, Brasilienholz, Cochenille, Anis oder Gummigutt giebt mit der Goldlösung rothe pulvrige Niederschläge. PROUST (*Scher. J.* 10, 95). Beim Kochen der Goldlösung mit Zucker erhält man zuerst einen hellrothen, dann einen dunkelrothen Niederschlag. Mit Glycerin giebt sie etwas unter 100° sogleich ein violettes Pulver. A. VOGEL. Die Lösung von 1 Th. Goldchlorid in 30 Wasser, mit Weingeist, Zuckerlösung, Gummilösung oder Stärkekleister gemischt, setzt langsam im Dunkeln, aber schon in einigen Stunden im Lichte metallisches Gold ab, so daß sie bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem blau erscheint. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 349). Leinwand, Seide, Wolle, Epidermis oder Elfenbein, mit der Lösung getränkt, färben sich im Lichte purpurn. Seidenband mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich im Lichte purpurn, und giebt beim Glätten keine Goldfarbe; es bleibt dann im Wasserstoffgas im Dunkeln purpurn, erhält aber im Sonnenlicht die Farbe des matten Goldes, wird aber, in der Brieftasche aufbewahrt, wieder purpurn, vielleicht, weil die Salzsäure nicht völlig ausgewaschen war. CREUZBURG (*J. pr. Chem.* 10, 380). Mit Goldlösung purpurn gefärbte, dann ausgewaschene Seide nimmt in Wasserstoff [im Dunkeln oder im Sonnenlicht? S. M. J.] keinen Metallglanz an. KNAFFL (*Dingl.* 167, 191). Bei Zusatz von Kali reduciren fast alle organischen Verbindungen das Gold, und fällen es sogleich oder nach einiger Zeit als schwarzes Oxydul. Wärme beschleunigt diese Fällung. FIGUIER.

Schwefelwasserstoff fällt aus kalten Goldlösungen dunkelbraunes Schwefelgold (vergl. III, 1003), aus heißer metallisches Gold. LEVOL. LASSAIGNE. Leitet man Wasserdampf mit sehr wenig Schwefelwasserstoff durch die Goldlösung, so erfolgt eine erst purpurbraune, dann purpurrothe, dann violette Färbung. PFAFF

(*Schw.* 52, 318). Schwefelammonium fällt schwarzes oder braunschwarzes Schwefelgold, in Ueberschuß von (möglichst wenig freien Schwefel haltendem, H. Rose) Schwefelammonium löslich, besonders beim Erwärmen und daraus mit rothgelber Farbe durch Säuren wieder fällbar. Unterschwefligs. Natron, in überschüssige Goldlösung getropft, fällt Schwefelgold. Fizeau. — Jodkalium fällt gelbes Goldjodür unter Freiwerden von Jod. Pelletier. Jodwasserstoff färbt die Goldlösung dunkler und giebt nach 4 Stunden einen gelben Niederschlag. Pleischl (*Schw.* 43, 387). — Cyankalium giebt einen gelben Niederschlag, in überschüssigem Cyankalium löslich. Cyanquecksilber fällt nicht. Löst man aber das Goldchlorid in wässrigem Weingeist und verdampft den Weingeist, so bringt Cyanquecksilber in dem wässrigem Rückstande eine gelbe Fällung hervor. H. Rose. — Ferrocyankalium verursacht eine smaragdgrüne Färbung, Ferridcyankalium ist ohne fällende Wirkung. H. Rose. — Vitriolöl schlägt aus der conc. normalen Goldlösung Goldchlorid nieder; beim Erhitzen der Mischung bis zu 150° entwickelt dieses Chlor und wird zu Goldchlorür und metallischem Gold; eben so verhalten sich wässrige Phosphor- und Arsensäure; Salpetersäure wirkt wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit nicht ein. Pelletier. — Salpeters. oder schwefels. Silberoxyd schlägt aus der normalen Goldlösung ein bräunlichgelbes Gemenge von Goldoxyd und Chlorsilber nieder. Pelletier. — Auch salpeters. Quecksilberoxyd fällt aus der sauren Goldlösung ein gelbes, Goldoxyd, Kalomel, Aetzsublimat und Wasser haltendes, beim Erhitzen mit Schwefel verpuffendes Pulver. Proust. Der Niederschlag ist schmutziggrün und verändert sich nicht merklich beim Kochen. — Ammoniak oder kohlens. Ammoniak fällen das meiste Gold als Knallgold, es bleibt um so mehr gelöst, je saurer die Goldlösung war. Mehrere organische Substanzen, wie Gummi und z. Th. Stärke, nicht aber Rohr- oder Traubenzucker verhindern die Fällung. H. Rose. — Kali oder Natron, in einer zur Zersetzung des Chlorgolds unzureichenden Menge, färben anfangs rothgelb und erzeugen nach einigen Stunden, beim Erhitzen schneller, einen rothgelben Niederschlag; doch bleibt immer ein Theil des Goldes gelöst. Ueberschüssiges Kali oder Natron färbt die saure Lösung blasser, nach längerer Zeit etwas grünlich, bringt aber keine Fällung hervor. Nur wenn das Alkali organische Substanz hält, bildet sich allmählich eine geringe schwarze Fällung von Goldoxydul. In der Lösung bringen Schwefelsäure oder Salpetersäure keinen Niederschlag hervor, weil die gebildete Salzsäure das Goldoxyd wieder löst, sondern färben nur tiefer gelb. Nach Oberkampf fällt überschüssiges Kali aus der normalen Goldlösung nach einiger Zeit braunschwarzes wasserfreies Goldoxyd, dessen Menge beim Erwärmen zunimmt. — Baryt, Strontian oder Kalk in ungenügender Menge fällen aus der Goldlösung gelbes Goldoxychlorid [unreines Hydrat, III, 1010], das rothgelbe Filtrat giebt beim Erhitzen noch einen gelben Niederschlag, doch bleibt Gold gelöst. Oberkampf. — Das durch Baryt oder Magnesia gefällte Goldoxyd hält, auch bei ungenügender Barytmenge, Baryt nebst etwas Chlorgold. Pelletier. — Ueberschüssiger Baryt fällt aus der normalen Goldlösung gelbes basisches Salz [unreinen Goldoxyd-Baryt], in der Hitze braunschwarzes trocknes Oxyd. Oberkampf. — Auch in der Kälte giebt der Baryt schwarzes Goldoxyd-Baryt; das Filtrat hält Chlorbarium und Goldoxyd-Baryt. Pelletier. Die mit überschüssigem Chlorbarium, Chlorstrontium oder Chlorcalcium versetzte Goldchloridlösung wird durch Baryt, Strontian oder Kalk nicht gefällt. Oberkampf. Fällt man aus mit überschüssigem Chlorbarium versetztem Goldchlorid den Baryt durch Schwefelsäure, so reißt der schwefels. Baryt alles Goldoxyd mit sich

nieder. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 14, 376). — Ueberschüssige Magnesia fällt ein Gemenge von Goldoxyd-Magnesia und Magnesia, das Filtrat hält Chlormagnesium und Goldoxyd-Magnesia (vergl. Goldoxyd III, 1010) und färbt sich mit Salzsäure gelb. Aehnlich verhält sich Zinkoxyd. Pelletier. — Sättigt man normale Goldlösung genau mit kohlens. Natron und kocht, so fällt fast alles Gold als Oxydhydrat nieder; übersättigt man dann die Flüssigkeit mit kohlens. Natron und neutralisirt in der Hitze mit Schwefelsäure, so wird der Rest [?] des Goldoxydes gefällt unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit. Figuier. Halbgesättigt kohlens. Kali oder Natron fällen in der Kälte bei keinem Verhältniß die Goldlösung. Duportal u. Pelletier (*Ann. Chim.* 78, 47), sondern färben sie nur dunkler. In der Siedhitze bewirken sie in kleiner Menge einen braunen Niederschlag, im Ueberschuß angewandt, liefern sie eine klare, fast farblose Flüssigkeit. Desmarest. — Weißer Marmor, mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich nicht im Tageslichte, aber im Sonnenlichte oder beim Erwärmen purpurn. Desmarest. Kohlens. Baryt fällt bei gewöhnlicher Temp. die Goldchloridlösung nicht. H. Rose. Phosphors. Natron ist ohne fällende Wirkung.

Gold und Fluor.

Nach Prat vereinigt Goldoxyduloxyd (III, 1008) sich mit Flußsäure zu einem unlöslichen Körper.

Gold und Stickstoff.

A. *Stickstoffgold.* — Behandelt man Salmiak und Goldchlorid, wie III, 33 bei Zink und Stickstoff angegeben, so erhält man am —Pol einen schwarzen Stoff, von 10,3 spec. Gew., von welchem 1 Gran beim Erhitzen 0,01 Cubikzoll engl. Stickgas entwickelt. Grove.

B. *Salpetersaures Goldoxyd.* — a. Durch Eisenvitriol frischgefälltes Gold löst sich in conc. Salpetersäure, fällt aber oft schon beim Schütteln der Flüssigkeit daraus nieder. Bergman u. Brandt (*Bergm. Opusc.* 3, 356). — b. Auch feine Goldblättchen lösen sich nach Tennant (*Scher. J.* 1, 307) in rauchender Salpetersäure mit Pomeranzenfarbe. Diese Lösung läßt, in Wasser geschüttet, Goldoxyd fallen; war sie aber vorher mit einem Ueberschuß von rauchender Salpetersäure vermischt, oder enthält das Wasser etwas salpetrigs. Kali, so schlägt sich das Gold metallisch nieder. — c. Frischgefälltes Goldoxyd oder Goldoxydhydrat lösen sich in starker Salpetersäure etwas reichlicher, als in Vitriolöl mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung setzt beim Abdampfen erst Goldoxyd ab und läßt zuletzt ein schwarzes Gemenge von Oxyd und Metall. Wasser fällt, wenn keine Salzsäure zugegen ist, sämmtliches Goldoxyd als Hydrat. Vauquelin. Pelletier. Nach Allen (*Chem. News* 25, 85; *Chem. Centr.* 1872, 308) giebt die Lösung mit Wasser eine klare, fast farblose Flüssigkeit, welche sich gegen Reagentien wie gewöhnliche Goldlösung verhält und nur allmählich, rascher beim Erhitzen, sich zersetzt.

C. *Goldoxydul-Ammoniak.* — Durch Behandeln des Goldoxyduls mit wässrigem Ammoniak. — Violett. — Verpufft beim Erhitzen oder Reiben, doch weniger lebhaft als Knallgold. Figuier.

D. *Goldoxyd-Ammoniak.* — *Knallgold.* — 1. Goldoxyd verwandelt sich unter ätzendem, schwefels., salzs. oder salpeters. Ammoniak in Knallgold. Unter Aetzammoniak nimmt das Goldoxyd um 23,3 Proc. zu, Scheele (*Opusc.*

1, 102); unter den genannten Ammoniaksalzen nimmt es um 20 Proc. zu, BERGMAN (*Opusc.* 2, 133), und die Flüssigkeit wird sauer. BERGMAN. SCHEELE. — Das nach (2) dargestellte Goldoxyd, 24 Stunden mit starkem Ammoniak zusammengestellt, dann gewaschen und bei 100° getrocknet, liefert ein heftig verpuffendes, bald dunkel-olivengrünes, bald heller grünes Knallgold. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 167). — 2. Aus der Chlorgoldlösung fällt ätzendes oder kohlens. Ammoniak das Knallgold. Es bleibt um so mehr Gold gelöst, je mehr freie Säure die Goldlösung enthält, und einen je größeren Ueberschuß von Ammoniak man anwendet. 100 Th. Gold liefern bei diesem Verfahren ungefähr 125 Theile Knallgold. BERGMAN. — Auch nach 3-tägigem Auswaschen mit Wasser trübt das Ablaufende noch Silberlösung. DUMAS. — Man wasche das Knallgold mit heißem, ammoniakhaltenden Wasser, um das beigemengte Chlorgold zu entziehen. BERZELIUS. — 3. Auch aus der Lösung des Goldoxyds in Schwefel- oder Salpetersäure schlägt Ammoniak Knallgold nieder. BERGMAN. — 4. Aus der Lösung des Goldes in Salmiak haltender Salpetersäure fällt Kali Knallgold. BASILIUS VALENTINUS.

Nach (1) grünes Pulver, DUMAS, nach (2 bis 4) braungelbes. — Verpufft beim Reiben, Stoßen oder Erhitzen, oder beim Daraufleiten eines elektrischen Funkens mit heftigem scharfem Knall und schwachem Lichte zu Gold, Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Die Leichtigkeit und Heftigkeit der Verpuffung wird erhöht durch Auskochen mit Wasser, und noch mehr mit solchem, welches ätzendes oder kohlens. Kali enthält, so wie durch behutsames Erhitzen. Schon das Reiben mit einem Papierstreifen kann dann die Explosion bewirken. BERGMAN. Einige Stunden bei 100° erhalten, wird das Knallgold so entzündlich, daß man es kaum berühren darf. DUMAS. Feuchtes Knallgold verpufft beim Erhitzen nicht eher, als bis es trocken geworden ist, dann in einzelnen Antheilen, im Verhältniß als diese ihr Wasser verlieren. BERGMAN. Die Verpuffung durch Erwärmen erfolgt bei 143°. DUMAS. Der Hitze, bei der es verpufft, nahe gebracht, zeigt das Knallgold eine schwärzliche Färbung. BERGMAN. Beim Verpuffen auch des trocknen Knallgoldes zersetzt sich nur ein Theil; der andere wird unzersetzt auseinander geschleudert, und veranlaßt neue Verpuffungen, wenn er auf Kohlenfeuer fällt. BERGMAN. Bei der Verpuffung wird die Unterlage durchschlagen, und darauf liegende Gegenstände werden in die Höhe geschleudert. Silber und Kupfer, die hierzu dienen, werden vergoldet. Die Verpuffung größerer Massen zerschmettert Fenster und Thüren. BERGMAN. 4 g Knallgold zerschmetterten eine Glasflasche beim Hineindrehen des Stöpsels, durch die Glassplitter wurden beide Augen des Arbeiters vernichtet. BAUMÉ. Beim Verpuffen in starken verschlossenen Gefäßen liefert $^1/_2$ Drachme Knallgold 7 Decimalcubikzoll Stickgas. BERGMAN. 1 Gran Knallgold liefert dabei Stickstoff, dessen Volum dem von $1^1/_2$ Drachmen Wasser gleich ist. SCHEELE. Wird das Knallgold behutsam mit großen Mengen Alkalisalzen, Erdsalzen, Erden u. s. w. gemischt, so läßt sich das Gemenge ohne Verpuffung erhitzen. BERGMAN. Auch Kupferoxyd verhält sich so; beim Glühen damit entwickelt sich Stickstoff, kein Stickoxyd. Der Rückstand hält metallisches Kupfer und Chlorkupfer. DUMAS. Auch das Gemenge von 1 Th. Knallgold und 1 bis 2 Schwefel zeigt bei allmählichem Erhitzen keine Verpuffung. Ebenso kann man das Knallgold ohne Verpuffung allmählich in schmelzenden Schwefel eintragen. BERGMAN. Das Gemenge, mit der 10-fachen Schwefelmenge allmählich erwärmt, bläht sich bei 150° auf, entwickelt Gas, und läßt nach dem Verbrennen des Schwefels 73 bis 74 metallisches Gold. DUMAS. Erhitzt man Knallgold mit größter Vorsicht nahe bis zu der Temperatur, bei der es verpuffen würde, dann wieder schwächer, dann wieder stärker, wobei jede Reibung zu vermeiden ist, so läßt es sich endlich bis zum Glühen erhitzen, ohne daß Verpuffung erfolgt. BERGMAN. Knallgold, einige Stunden lang bei 130° erhalten, dann bei 140°, dann bei 150 u. 160°, läßt sich dann ohne Verpuffung glühen, wobei alles Gold zurückbleibt. DUMAS. — Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür zersetzen das Knallgold ohne alle

Verpuffung, letzteres unter Bildung von Goldpurpur. PROUST. In Vitriolöl gelinde erhitzt, bleibt das Knallgold unverändert; steigt aber die Hitze bis zum Sieden, so wird es ohne Verpuffung zu metallischem Gold und bei weiterem Einkochen sublimirt schwefels. Ammoniak. BERGMAN. Mit verdünnter Schwefelsäure, so wie mit Salpetersäure, läßt es sich ohne Zersetzung kochen, weil ihr Siedpunct nicht so hoch liegt. BERGMAN. Kochende Salzsäure löst etwas Knallgold; der ungelöst gebliebene Theil ist unverändert; aus der Lösung fällt Kali wieder Knallgold. BERGMAN. Aus der Lösung fällt Kupfer Gold, die übrige Flüssigkeit, mit kohlens. Kali destillirt, liefert kohlens. Ammoniak. SCHEELE. Wässrige Alkalien, die meisten Säuren und Weingeist verändern das Knallgold auch beim Erwärmen nicht.

			DUMAS (1).
4 N	56	11,00	9,0
12 H	12	2,38	
2 Au	393	77,21	76,1
3 O	48	9,41	
$4NH^3,Au^2O^3$	509	100,00	

			DUMAS (2).
18 N	252	10,62	9,88
54 H	54	2,28	
9 Au	1768,5	74,53	73 bis 74
12 O	192	8,09	
3 Cl	106,5	4,48	4,5
$4(4NH^3,Au^2O^3),2NH^3,AuCl^3$	2373	100,00	

Für das nach (2) dargestellte, von DUMAS mit kaltem, nicht mit kochendem Wasser gewaschene Knallgold bleibt zweifelhaft, ob es eine Verbindung ist. GMELIN hält es für ein Gemisch von etwa 5At. $4NH^3,Au^2O^3$ mit 1At. $NH^4Cl,AuCl^3$, was bei der großen Löslichkeit letzterer Verbindung wohl nicht wahrscheinlich ist. S. M. J. Auch BERZELIUS (*Lehrb.*) erhielt durch Fällung der Goldlösung mit nicht hinreichendem Ammoniak ein gelberes, erst bei höherer Temperatur und dann nicht so heftig verpuffendes, chlorhaltiges Knallgold. DUMAS giebt dem von Ihm analysirten die Formel: $8NH^3,4AuN,2AuCl,9H^2O$. — PROUST fand im Knallgold (2) 73 Proc. Gold. Schon SCHEELE hatte gefunden, daß der Sauerstoff des Knallgoldes (2) nicht hinreicht, um allen Wasserstoff des Ammoniaks in Wasser zu verwandeln, oder der damaligen Ansicht gemäß, daß das Phlogiston im Ammoniak mehr als hinreichend sei, um mit dem Goldkalk Metall zu bilden.

E. *Schwefligsaures Goldoxydul-Ammoniak.* — Man tropft eine möglichst neutrale, nicht zu verdünnte Goldchloridlösung zu einer gelinde erwärmten Lösung von schwefligs. Ammoniumoxyd in conc. Ammoniak. Das zuerst entstehende Knallgold löst sich schnell, später langsam unter Färbung der Flüssigkeit. Gegen Ende der Operation ist das Goldchlorid sehr langsam nachzugeben, weil bei schnellerem Zusatz das Salz in so feinen Krystallen ausgeschieden wird, daß es sich nur sehr langsam auswaschen läßt. Beim Erkalten scheidet sich mehr Salz ab. Das Salz ist mit verdünntem Ammoniak zu waschen unter möglichstem Luftabschluß, dann, ohne vorheriges Pressen zwischen Papier, direct im Vacuum neben Vitriolöl zu trocknen. Die Mutterlauge hält Salz F. — Flache, reguläre 6-seitige Tafeln von schneeweißem Seidenglanz. — In kaltem Ammoniak schwer löslich, lösen sie sich reichlicher bei mäßigem Erhitzen und scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Beim Sieden tritt Zersetzung und Goldabscheidung ein. Säuren zersetzen augenblicklich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Gold. Schwefligs. Ammoniak löst leicht unter Bildung von F. Wasser löst schwierig und unter Zersetzung, besonders in der Hitze. Feuchte Luft zersetzt schnell und färbt durch Goldabscheidung schwarz.

HAASE (*Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid*, Rostock 1869, 6; *Zeitschr. Chem.* 1869, 535; *J. B.* 1869, 292).

			HAASE.				
8 N	112	6,62	7,12				
32 H	32	1,89	2,17				
6 Au	1179	69,72	70,14				
4 S	128	7,57	7,85				
15 O	240	14,20					
$8NH^3,3Au^2O,4SO^2,4H^2O$	1691	100,00					

Oder:		
14 N	196	6,99
50 H	50	1,79
10 Au	1965	70,10
7 S	224	7,99
23 O	368	13,13
$14NH^3,5Au^2O,7SO^2,4H^2O$	2803	100,00

F. *Schwefligsaures Goldoxydul-Ammoniumoxyd.* — 1. Ist in der Mutterlauge von E erhalten. — 2. Wird wie das Natronsalz (III, 1033) dargestellt und verhält sich wie dieses. HAASE.

Die Lösung des Goldjodids in wässrigem Jodwasserstoff giebt mit Ammoniak einen bei überschüssigem Ammoniak dunkelbraunen, bei überschüssiger Goldlösung schwarzen Niederschlag, der beim Erhitzen wie Knallgold verpufft, unter Entwicklung von Jod und Ammoniak. Heiße Salpetersäure verwandelt ihn unter Entwicklung von Jod in ein Gemenge von Gold und Goldjodür. JOHNSTON.

G. *Ammoniumgoldjodid.* — Die Lösung des Goldjodids in Jodammonium liefert schwarze, stark glänzende, 4-seitige Säulen, an feuchter Luft zerfließend. JOHNSTON.

H. *Ammoniumgoldchlorid.* a. $4(NH^4Cl,AuCl^3),5H^2O$. — Man läßt die mit viel Salzsäure versetzte gesättigte Lösung von b bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsäure oder in gelinder Wärme verdunsten. — Hellgelbe, völlig durchsichtige, monoklinische Täfelchen, gewöhnlich durch Aneinanderwachsen zu größeren treppenförmigen Platten vereinigt. An diesen herrscht $\infty P\bar{\infty}$ vor, $-P\infty$ und die beiden Hemipyramiden untergeordnet. Beobachtete Formen ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $0P$, $-P\infty$, P, $-P$. — $\infty P\infty : \infty P = 130^0 3'$; $0P : \infty P = 98^0 2'$; $0P : P = 127^0 47'$. — $a : b : c = 1,2190 : 1 : 1,2492$, a c $77^0 27'$. Verliert bei 100^0 alles Wasser. TOPSÖE (*Privatmittheilung*). JOHNSTON erhielt ein ähnlich zusammengesetztes Salz durch freiwilliges Verdunsten von neutraler Goldchloridlösung mit Salmiak (so erhielten DARMSTÄDTER und TOPSÖE Salz b) in goldgelben, durchsichtigen Nadeln oder geraden rectangulären Säulen mit 4 Flächen zugespitzt oder großen rhombischen Tafeln. Diese fangen schon nach einigen Minuten zu verwittern an, verlieren schon über 100^0 alles Wasser und werden dunkler, aber beim Erkalten wieder blaßgelb. Sie schmelzen bei stärkerer Hitze zur röthlichen Flüssigkeit, entwickeln Chlor und Salmiak und lassen Gold, welches bei behutsamerem Erhitzen noch die Gestalt der Krystalle besitzt.

			TOPSÖE.	JOHNSTON.
4 NH^4	72	4,75		
4 Au	786	51,85	51,67	52,66
16 Cl	568	37,46		
5 H^2O	90	5,94	6,10	4,7
$4(NH^4Cl,AuCl^3),5H^2O$	1516	100,00		

In JOHNSTON's Salz schwankten Wasser und Salmiak um mehrere Procente.

b. $2(NH^4Cl,AuCl^3),5H^2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Goldchlorid mit der berechneten Salmiakmenge, oder durch Abkühlen der heiß gesättigten, neutralen oder schwach sauren Lösung. — Prächtige große, hellgelbe Tafeln, die bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig sind, aber bei schwacher Temperaturerhöhung verwittern. Sie verlieren bei 100^0 alles Wasser, in höherer Temperatur, auch bei be-

hutsamem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen etwas Goldchlorid. Topsöe. — Nach Darmstädter (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 128) rhombisch. ∞P : ∞P = 126°18′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 116°34 (116°44 Topsöe); ∞P$\breve{\infty}$: 0P = 90°.

			Darmstädter.	Topsöe.	Forchhammer.
2 NH^4	36	4,48			
2 Au	393	48,94	47,75	48,98	48,1
8 Cl	284	35,37		35,31	
5 H^2O	90	11,21	12,72	11,02	etwa 13
2($NH^4Cl,AuCl^3$),5H^2O	803	100,00			

Darmstädter giebt die Formel: $NH^4Cl,AuCl^3,3H^2O$ (Rechn. 47,87 Proc. Au, 34,59 Cl, 14,15 H^2O). Das von Topsöe untersuchte Salz bildete prächtige, völlig durchsichtige (also nicht verwitterte) Tafeln, die zwischen Fließpapier zerdrückt sich frei von Mutterlauge zeigten. — Forchhammer (bei Johnston).

c. *Rothes.* — 1. Das gelbe Salz a löst sich in heißer Salpetersalzsäure unter Aufbrausen zu einer bald rothgelben, bald tief blutrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelbe Säulen absetzt, denen von a ähnlich, aber sich bei 149° dunkelroth färbend. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine blutrothe, und wenn man bis zu anfangender Zersetzung erhitzt, dunkelpurpurrothe Masse, welche an der Luft äußerst schnell zu einer gelben Flüssigkeit zerfließt, bei deren Abdampfen man eine rothe Flüssigkeit erhält, beim Erkalten zu einer aus dunkelrothen Nadeln bestehenden Masse erstarrend. Weingeist giebt mit dieser Masse unter Ausscheidung von Salmiak und grüngelben Goldtheilchen eine dunkelrothe Lösung, bei deren Abdampfen rothgelbe 4-seitige Säulen erhalten werden, die bei 100° tief roth werden, bei etwas stärkerer Hitze schmelzen, dann zu einer Masse erstarren, die sich unter dem Mikroskop aus Würfeln bestehend zeigt. Weingeist löst diese Würfel auf dieselbe Weise nur zum Theil, wie die frühere rothe Masse. Auf die wässrige Lösung wirkt der Weingeist nicht zersetzend. Ammoniak giebt mit derselben einen hellbraunen Niederschlag. — 2. Man dampft ein Gemisch von Salmiaklösung und saurer [auch Salpetersäure haltender?] Goldlösung unter öfterem Bewegen in einem Glase heiß ab, so daß sich das an die Wandungen abgesetzte gelbe Salz in der Flüssigkeit unter Aufbrausen löst. Diese wird bei weiterem Abdampfen blutroth und liefert in der Kälte viele lebhaft rothe Würfel, denen sich später kleine Säulen des gelben Salzes a beimengen. Die Würfel, in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, werden in einigen Wochen gelb, ohne Aenderung der Form. Johnston.

Das durch Erhitzen von 1 Loth Salmiak mit 21 Goldblättchen von Storr (*Crell N. Entd.* 2, 40) erhaltene Sublimat zeigte sich an einigen Stellen purpurfarbig, mit derselben Farbe in Wasser löslich, und die Lösung gab sowohl bei längerem Stehen als beim Versetzen mit kohlensaurem Kali einen purpurnen Niederschlag.

Gold und Kalium.

A. *Goldkalium.* — Kalium wirkt in der Hitze rasch auf das Gold. Wasser nimmt aus der Verbindung Kali auf und läßt das Gold unverändert. H. Davy.

Bei der Zersetzung des Goldchlorürs durch wässriges Kali bleibt ein Theil des erzeugten Goldoxyduls im Kali mit grüner Farbe gelöst, zerfällt aber bald in Gold, welches die Wandungen des Gefäßes vergoldet, und in Goldoxydkali. Berzelius. Vergl. Goldoxydul (III, 1007).

B. *Goldoxydkali.* — Schmelzt man Salpeter in einer Goldröhre, so löst sich die Schmelze mit gelber Farbe in Wasser und scheidet wegen Gehalt an salpetrigs. Kali mit Säuren Gold ab. Tennant (*Scher. J.* 1, 306). — Das durch Magnesia aus der Goldchloridlösung und das durch Wasser aus salpeters. Goldoxyd

gefällte Goldoxydhydrat löst sich beim Kochen mit Kalilauge, durch Schwefelsäure oder Salpetersäure, nicht durch Salzsäure fällbar. PELLETIER. Die Lösung des Goldoxyds in schwach überschüssigem Kali liefert beim Abdampfen im Vacuum kleine, aus sehr schwach gelben Nadeln bestehende Warzen. FREMY. — Leicht löslich in Wasser, dem es schwach gelbliche Farbe und stark alkalische Reaction ertheilt. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich meist etwas Gold ab. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 483; *J. B.* 1850, 334). Die durch Kochen des durch Magnesia gefällten Goldoxyds mit Kalilauge erhaltene Lösung vergoldet Kupfer, Messing und Bronze. ELKINGTON (*Pogg.* 55, 160). SCHUBARTH (*J. pr. Chem.* 11, 339). Nach FREMY schlägt Kupfer aus der erwärmten Lösung das Gold als schwarzes, nicht adhärirendes Pulver nieder. Zersetzt sich bei gelindem Erhitzen, indem Wasser und Sauerstoff entweichen und läßt metallisches Gold mit Kali und meist auch Kaliumhyperoxyd. Fast alle organischen Stoffe zersetzen es unter Scheidung von metallischem Gold. — Giebt Niederschläge mit den meisten Metallsalzen. Die dem Goldoxydkali entsprechenden Metallsalze sind also in Wasser unlöslich, viele von ihnen lösen sich im Ueberschuß des Fällungsmittels; so bildet Chlorcalcium einen Niederschlag von Goldoxyd-Kalk, welcher in überschüssigem Chlorcalcium löslich ist. FREMY.

			FREMY.
K^2O	94	14,62	14,1
2 Au	393	61,12	61,1
3 O	48	7,45	7,5
6 H^2O	108	16,81	16,7
$K.O.AuO,3H^2O$	643	100,00	100,0

C. *Schwefelgoldkalium.* — Gold wird von schmelzendem Mehrfachschwefelkalium gelöst. — Die beim Zusammenschmelzen von 1 At. Gold, 1 Schwefelkalium und 3 Schwefel erhaltene Masse giebt mit Wasser eine Lösung, wahrscheinlich von K^2S,Au^2S, die beim Eindampfen eine undeutliche krystallisch zerfließliche Masse von nicht genau zu ermittelnder Zusammensetzung läßt. Die Lösung verhält sich wie die des Schwefelgoldnatriums (III, 1031). YORKE (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 236; *J. B.* 1847 u. 1848, 452). — Wässriges Schwefelgoldkalium erhält man durch Auflösen des Schwefelgoldes in erhitztem wässrigen Schwefelkalium oder in ätzendem Kali (III, 1013). — Ferner durch Kochen von fein zertheiltem Gold und Schwefel mit Schwefelkalium, reinem oder kohlens. Kali. Schwefelkalium, ohne Schwefelzusatz, löst das Gold nicht. 3 Th. Schwefel mit 3 Th. Pottasche lösen beim Kochen mit Wasser 1 Th. Gold. STAHL. — Aus der rothgelben Lösung fällen Säuren Schwefelgold als braunes Pulver. OBERKAMPF.

D. *Schwefligsaures Goldoxydulkali.* — Wird wie das Natronsalz (III, 1033) aus dem Barytsalze (III, 1035) dargestellt. — Noch leichter löslich als das Natronsalz. — Weingeist fällt es aus der wässrigen Lösung nur bei sehr allmählichem Zusatz in feinen weißen Nadeln, welche beim Trocknen gelblich werden; bei etwas schnellerem Zusatz als schwach gelbliches Oel. HAASE.

E. *Schwefligsaures Goldoxydkali. Aurosulfite de Potasse.* — Tropft man schwefligs. Kali zu einer Lösung von Goldoxydkali, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und läßt unmittelbar darauf das Salz

in schönen gelben Nadeln herauskrystallisiren. Diese sind in der alkalischen Flüssigkeit fast unlöslich, werden aber von reinem Wasser, besonders schnell beim Kochen und von Säuren zersetzt, indem schweflige Säure entweicht und metallisches Gold ausgeschieden wird. Auch organische Substanzen reduciren daraus das Gold. Nach dem Trocknen im Vacuum läßt das Salz sich in gutverschlossenen Gläsern bis zu 3 Monaten aufbewahren; selbst in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich zuletzt, indem schweflige Säure entweicht und Gold mit schwefels. Kali als schwärzliche Masse zurückbleibt. Dieselbe Zersetzung tritt sehr lebhaft beim Erhitzen ein. FREMY.

			FREMY (Mittel).
5 K^2O	470	31,06	29,6
2 Au	393	25,98	26,0
8 S	256	16,92	18,2
19 O	304	20,09	
5 H^2O	90	5,95	
$5K^2O,Au^2O^3,8SO^2,5H^2O$	1513	100,00	

FREMY neigt sich der Ansicht zu, daß diese Verbindung eine aus Gold, Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzte Säure enthalte, welche Seinen Schwefelstickstoffsäuren entsprechen würde.

„Die löslichen schwefels. Salze des Goldes" vereinigen sich mit den schwefels. Alkalien und bilden in Oktaedern krystallisirendes Salz, wie es scheint, einen Goldalaun. PRAT.

F. *Kaliumgoldjodid.* — 1. Man fügt zu 4 At. wässrigem Jodkalium unter Schütteln 1 At. Goldchlorid und stellt die dunkle Flüssigkeit zum Krystallisiren hin: $4KJ + AuCl^3 = 3KCl + KJ,AuJ^3$. — 2. Goldjodid löst sich in warmem wässrigem Jodkalium reichlich zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche dieselben Krystalle liefert. JOHNSTON. — Die unter Abscheidung von Gold sich bildende Lösung des Goldjodürs in wässrigem Jodkalium entwickelt bei gelinder Wärme Jod und setzt Gold ab, liefert jedoch bisweilen auch Nadeln des Doppeljodides. FORDOS. — Lange dünne 4-seitige Säulen, auf 2 der Seitenflächen gestreift, mit 2 Flächen zugeschärft. Stark glänzend, schwarz, selbst im Kerzenlichte undurchsichtig. Sie verlieren schon bei 66° etwas Jod unter purpurner Färbung. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie es nur sehr langsam. Beim Erhitzen lassen sie Gold von der Form der Krystalle. In Wasser lösen sie sich unter theilweiser Zersetzung, in Jodwasserstoffsäure und sehr verdünntem Jodkalium vollständig. JOHNSTON.

			JOHNSTON.
KJ	166	22,33	22,27
Au	196,5	26,43	26,71
3 J	381	51,24	51,02
KJ,AuJ^3	743,5	100,00	100,00

G. *Kaliumgoldbromid.* — Durch Vermischen des wässrigen Goldbromids mit Bromkalium. — Aus der Lösung des entwässerten Salzes in absolutem Weingeist schießen beim warmen Abdampfen wasserfreie, schief rhombische und unregelmäßige 6-seitige Säulen an, von der Farbe des gewässerten Salzes. — Aus der wässrigen Lösung erhält man wasserhaltende

rhombische Säulen oder dünne Blättchen. Das Prisma mit Winkeln von ungefähr 77½ und 102½° soll ein anscheinend gerades sein. Sie sind bei auffallendem Lichte halbmetallglänzend und von der Farbe des Eisenglanzes, bei durchfallendem schön purpurroth. Sie verwittern in trockner Luft und erhalten das Ansehen des Blutsteins; schon bei 60° verlieren sie alles Wasser. Sie lösen sich wenig mit stark rothgelbbrauner Farbe in Wasser, leichter in Weingeist. v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 346; 33, 64).

			BONSDORFF.
2 KBr	238	19,82	20,16
2 Au	393	32,62	33,12
6 Br	480	39,97	39,84
5 H^2O	90	7,49	6,88
2(KBr,$AuBr^3$),5H^2O	1201	100,00	100,00

H. *Kaliumgoldchlorür.* KCl,AuCl. — Durch Schmelzen des Kaliumgoldchlorids. — Im geschmolzenen Zustande schwarzbraun, an den Kanten mit dunkelbrauner Farbe durchscheinend; nach dem Erkalten gelb. Hält in verschlossenen Gefäßen anhaltendes Rothglühen ohne Zersetzung aus. Zerfällt beim Auflösen in Wasser (oder Salzsäure) in metallisches Gold und ein sich lösendes Gemisch von Chlorkalium und Kaliumgoldchlorid. BERZELIUS.

J. *Kaliumgoldchlorid.* — a. 2(KCl,$AuCl^3$),H^2O. — Man läßt die mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzte sehr stark salzsaure Goldchloridlösung neben Vitriolöl oder in gelinder Wärme verdunsten. — Kleine hellgelbe, 6-seitige monoklinische Nadeln, die an den Enden durch die Basis und kleine Flächen einer negativen Hemipyramide begrenzt sind. ∞P$\bar{\infty}$, ∞P, 0P, −P. — ∞P : −P = 124°43′; ∞P : ∞P = 146°4′; 0P : ∞P = 92°31′. — a : b : c = 1,9180 : 1 : 1,361. a c = 84°35′5. Luftbeständig. Verliert alles Wasser bei 100°. TOPSÖE (*Privatmittheil.*).

			TOPSÖE.
2 KCl	149	19,27	19,29
2 Au	393	50,84	50,98
6 Cl	213	27,56	
H^2O	18	2,33	2,30
2(KCl,$AuCl^3$),H^2O	773	100,00	

b. KCl,$AuCl^3$,2H^2O. — Durch Abdampfen und Erkälten (durch freiwilliges Verdunsten, TOPSÖE) der mit (der berechneten Menge, TOPSÖE) Chlorkalium gemischten (neutralen oder schwach sauren, TOPSÖE) Goldchloridlösung erhält man gelbe gewässerte Krystalle. JAVAL. BERZELIUS. — Große hellgelbe durchsichtige Tafeln des rhombischen Systems. TOPSÖE. ∞P : ∞P = 98°39′ TOPSÖE (*Privatmittheil.*); 98°20′ DARMSTÄDTER (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 127 *J. B.* 1867, 314), ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 130°38′ TOPSÖE, 131°5′ DARMSTÄDTER, ∞P$\breve{\infty}$: 0P = 90° DARMSTÄDTER; a : b = 1 : 0,8586; es treten keine Formen auf, durch welche die Axe c bestimmt werden könnte. TOPSÖE. Aus der sehr sauren Lösung erhält man dicke Säulen, aus der neutralen Nadeln, aus der mit Chlorkalium übersättigten bei freiwilligem Verdunsten Tafeln. BERZELIUS u. JOHNSTON. — Die Krystalle verwittern schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell (schwach, JAVAL,

JOHNSTON) an der Luft zu einem schwefelgelben Pulver, BERZELIUS, TOPSÖE; sie verlieren dabei, DARMSTÄDTER, oder bei 100°, indem sie zu einem citrongelben Pulver zerfallen, alles Wasser ohne eine Spur Chlor. BERZELIUS (*Pogg.* 18, 599). TOPSÖE. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz unter Verlust von Chlor zu dunkelrothbraunem Kaliumgoldchlorür, BERZELIUS; bei der Schmelzhitze des Glases wird es größtentheils zu einem Gemenge von Gold und Chlorkalium, doch bleibt etwas Kaliumgoldchlorür unzersetzt. JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* 17, 337). Wasserstoff zersetzt bei Glühhitze vollständig. BERZELIUS und JOHNSTON. — Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Weingeist.

			BERZELIUS.	JOHNSTON.	JAVAL.	DARMSTÄDTER.	TOPSÖE.
KCl	74,5	18,02	17,53	18,38	24,26	18,27	18,24
Au	196,5	47,52	46,80	46,73	86,64	47,25	47,47
3 Cl	106,5	25,75	25,05	25,44			
2 H^2O	36	8,71	10,62	9,45	7,10	8,81	8,69
$KCl,AuCl^3,2H^2O$	413,5	100,00	100,00	100,00	100,00		

Nach BERZELIUS hält das Salz 5 At. H^2O. Vergl. jedoch *Berzel. J. B.* 11, 189. BERZELIUS' Beschreibung scheint mit den krystallographischen Verhältnissen dieses Salzes wohl übereinstimmend. TOPSÖE.

Gold und Natrium.

A. *Pyrophosphorsaures Goldoxyd-Natron.* — Goldchloridlösung mit pyrophosphors. Natron gemischt, bleibt ganz klar, aber entfärbt sich beim Erhitzen. Weingeist entzieht der Mischung Chlornatrium. — Die Mischung setzt bei freiwilligem Verdunsten und Abschluß organischer Substanzen zuerst Krystalle von Chlornatrium, dann von pyrophosphors. Natron ab und läßt einen Syrup, welcher Pyrophosphorsäure, Gold und Natron im Verhältniß 75 : 92 : 26 hält (Rechn. für: $Au^4.O^{12}.(P^2O^3)^3$, $2Na^4.O^4.P^2O^4,xH^2O$ = 75 : 93,17 : 26,20). PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 315; *J. B.* 1847 u. 1848, 352).

B. *Schwefelgoldnatrium.* — 1. Man erhitzt zum Rothglühen ein Gemenge von 1 At. Gold, 1 At. Einfach-Schwefelnatrium und 3 bis 4 At. Schwefel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, filtrirt die gelbe Lösung in einer Atmosphäre von Stickgas und läßt sie im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. So erhält man gelbe Krystalle, die durch Umkrystallisiren farblos werden. — 2. Man löst Schwefelgold (erhalten durch Behandeln von Chlorgold mit Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich also Au^2S^2) in wässrigem Einfach-Schwefelnatrium und läßt die Lösung krystallisiren. — Monoklinische sechsseitige Säulen mit drei- oder vierflächigen Spitzen. Wird an der Luft rasch braun und giebt beim Erhitzen Wasser und Schwefeldämpfe. Löslich in Wasser und Weingeist. Säuren geben in der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag, welcher 2 At. Gold und 1 bis 2 At. Schwefel enthält; zugleich entweicht Schwefelwasserstoff. Die Lösung zersetzt sich schnell an der Luft und wird braun. YORKE (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 236; *J. B.* 1847 u. 1848, 451).

			Yorke (Mittel).
Na	23	7,11	7,31
Au	196,5	60,74	60,04
S	32	9,90	10,36
4 H^2O	72	22,25	21,91
Na.S.Au,4H^2O	323,5	100,00	99,62

Schwefelwasserstoffnatrium löst in der Kälte nur sehr wenig Schwefelgold und reducirt es beim Erwärmen. Yorke.

C. *Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron.* — Man löst 1 Th. neutrales Goldchlorid in 50 Wasser und setzt diese Lösung unter Umrühren zu einer Lösung von 3 Th. unterschwefligs. Natron, so langsam, daß vor jedem Zusatz die zuerst rothwerdende Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Der rothe Körper ist in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich, und goldreicher als dieses Salz. Bei Ueberschuß der Goldlösung wird Schwefelgold gefällt. Aus der farblosen Flüssigkeit fällt starker Weingeist das unterschwefligs. Doppelsalz, welches durch wiederholtes Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird, während Kochsalz und tetrathions. Natron gelöst bleiben: $8Na^2.O^2.S^2O + 2AuCl^3 = 3Na^2.O^2.S^2O, Au^2.O^2.S^2O + 2Na^2.O^2.S^4O^4 + 6NaCl$. — Farblose Nadeln, in starkem Weingeist nicht, in wasserhaltigem sehr wenig, in Wasser leicht löslich, von süßem Geschmack. — Verliert nichts bei 100°, bei 150 bis 160° ohne Zersetzung 6,4 bis 7 Proc. Wasser, welche an der Luft innerhalb 24 Stunden wieder aufgenommen werden. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Goldabscheidung und Bildung von schwefels. Natron. — Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle fällen die Lösung braungelb. Jodtinctur giebt in der conc. Lösung keinen Niederschlag, weil sich Natriumgoldjodür bildet, aus der verdünnten schlägt sie Goldjodür nieder, während Jodnatrium und tetrathions. Natron gelöst bleiben: $3Na^2.O^2.S^2O,Au^2.O^2.S^2O + 4J = 2AuJ + 2NaJ + 2Na^2.O^2.S^4O^4$. Das Goldjodür wird durch das Jodnatrium bald in Gold und Goldjodid zerlegt; da es aber im ersten Augenblick rein abgeschieden wird, so zeigt dies, daß das unterschwefligs. Salz kein Goldoxyd hält. — Das Gold wird weder durch Eisenvitriol, Oxalsäure, noch durch Zinnchlorür gefällt; Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Pflanzensäuren scheiden weder Schwefel noch schweflige Säure aus. In der Kälte wird das Salz nur durch Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung, Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Gold zersetzt. — Chlorbarium bildet ein in Wasser lösliches, durch Weingeist vollständig fällbares Barytsalz. Fordos u. Gélis.

			Fordos u. Gélis.
3 Na	69	13,13	13,27
Au	196,5	37,39	37,35
4 S	128	24,36	24,33
6 O	96	18,27	18,35
2 H^2O	36	6,85	6,70
$3Na^2.O^2.S^2O,Au^2.O^2.S^2O,4H^2O$	525,5	100,00	100,00

Himly (*Ann. Pharm.* 59, 95) giebt, ohne Darstellungsweise oder Analysen anzuführen, dem Salz 5 At. Wasser.

D. *Schwefligsaures Goldoxydul-Natron.* — *Bildung.* 1. Beim Eintropfen von Goldchlorid in eine erwärmte conc. Lösung von schwefligs.

Natron, die mit so viel Natron versetzt ist, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Hierbei bildet sich leicht etwas Goldoxydul, auch hat man kein sicheres Kennzeichen, wann genug Gold hinzugefügt ist, weil Goldoxydnatron ebenfalls nur schwach gefärbt ist. — 2. Beim Vermischen von halbgesättigt-schwefligs. Natron mit einer stark alkalischen, fast siedenden Lösung von Goldoxyd-Natron. Bei jedem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit dunkel und scheidet gelbes schwefligs. Goldoxydnatron ab, welches dann wieder verschwindet. — 3. Beim Einleiten von schwefliger Säure in conc. stark alkalisches Goldoxydnatron bei 40 bis 50°, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Die bei gelinder Wärme eingedampfte Flüssigkeit setzt beim Erkalten die beigemengten Salze größtentheils ab.

Darstellung. — Man zersetzt gut ausgewaschenen, noch feuchten schwefligs. Goldoxydul-Baryt durch nicht ausreichendes wässriges kohlens. Natron, so daß der gefällte kohlens. Baryt auch nach mehrstündigem Stehen mit der Flüssigkeit noch schwach röthlich bleibt, fällt aus dem Filtrat durch wenig Weingeist noch vorhandenes Barytsalz, dann durch viel Weingeist das reine Natronsalz, preßt zwischen Fließpapier und trocknet im Vacuum neben Vitriolöl. — Hellorangerother Niederschlag, etwas dunkler nach dem Trocknen. — Das trockne Salz, besonders aber die reine wässrige Lösung, werden durch Luftzutritt allmählich zersetzt. Gegenwart von überschüssigem schwefligs. Natron macht das Salz weit beständiger, bei Anwesenheit freier schwefliger Säure wird es auch beim Kochen nicht zersetzt. Durch Weingeist aus solcher Lösung gefällt, zeigt es sich im reflectirten Lichte gelb und zuweilen sehr schön grün, im durchfallenden purpurroth gefärbt. Die reine Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten eines Tropfens unter dem Mikroskop zuerst völlig farblose Krystallblättchen ab, die bei weiterem Verdunsten allmählich zu purpurrothen Nadeln werden. Es scheint daher auch eine farblose, wasserreichere Form zu existiren. — Stärkere Säuren fällen unter Entwicklung schwefliger Säure alles Gold, schwächere, selbst Essigsäure, scheiden einen Theil ab. Oxalsäure fällt die alkalisch gemachte Lösung erst, wenn sie im Ueberschuß zugesetzt wird und scheidet dann das Gold nur theilweise ab. Bei den meisten dieser Zersetzungen überzieht das Gold die Gefäßwandungen mit einem sehr schönen glänzenden Spiegel. — Schwefelwasserstoff fällt erst bei Zusatz von Salzsäure das Gold als Schwefelgold. — Salze von Kalk, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel sind ohne fällende Wirkung. Barytsalze fällen das entsprechende Barytsalz (III, 1035). Silbersalze erzeugen einen weißen, rasch gelb werdenden Niederschlag; Bleisalze gleichfalls einen völlig weißen, dann schnell, wahrscheinlich durch Oxydation sich roth färbenden Niederschlag. Zinnchlorid fällt schmutzig gelb. Salpeters. Quecksilberoxydul scheidet Goldoxyd ab. — Das Salz löst sich in weniger als 1 Th. Wasser, nicht in Weingeist. HAASE (*Einwirk. von schwefl. Säure auf Goldchlorid*, Rostock 1869, 14). Wahrscheinlich dasselbe Salz beschrieb HIMLY (*Ann. Pharm.* 59, 96; *Chronik d. Univers. zu Kiel*, 1867, 5, 45) als in Lösung farblos, mittelst Weingeist abgeschieden im reflectirten Lichte gelb wie Knallgold, im durchfallenden roth wie Goldpurpur. Nach Ihm giebt es mit salpeters. Silberoxyd einen chromgelben, mit Bleisalzen einen rothen, vollständig unlöslichen Niederschlag.

			Haase (Mittel).
3 Na^2O	186	20,55	20,60
2 Au	393	43,51	44,00
O	16	1,77	
4 SO^2	256	28,30	28,50
3 H^2O	54	5,97	6,12
$3Na^2.O^2.SO,Au^2.O^2.SO,3H^2O$	905	100,00	

Nach Himly hält das Salz 5 At. Wasser. Er giebt weder Analysen noch Darstellungsweise an.

E. *Natriumgoldjodid.* — Die Lösung des Goldjodids in wässrigem Jodnatrium liefert sehr zerfließliche, stark glänzende, schwarze 4-seitige Säulen. Johnston.

F. *Natriumgoldbromid.* — Von Ansehen und Farbe des Kaliumsalzes; scheint nicht zu verwittern; löst sich langsam mit tief rothgelbbrauner Farbe in Wasser. Bonsdorff.

G. *Chlorgoldnatrium.* — a. $4NaCl,AuCl,AuCl^3$? S. M. J. Durch Eintropfen einer sauren Goldchloridlösung in überschüssiges wässriges unterschwefligs. Natron und Verdunsten des Gemisches neben gebranntem Kalk werden Krystalle erhalten von Kochsalz, unterschwefligs. Natron und schwefels. Natron nebst feinen farblosen Nadeln eines Chlorgoldnatriums. Die Kochsalzkrystalle werden ausgelesen, das Uebrige kalt mit 90-procentigem Weingeist behandelt, welcher das Goldsalz löst und es bei freiwilligem Verdunsten in obiger Form absetzt. — Unlöslich in Wasser, von wenig Geschmack, färbt die Haut nicht und wird [aus welcher Lösung?] nicht durch die Oxydulsalze von Eisen, Zinn oder Quecksilber gefällt. Hält 50,71 Proc. Gold, 11,79 Natrium und 37,50 Chlor (Rechn. 51,1; 12; 36,9). Meillet (*J. Pharm.* 3, 447; *Berzel. J. B.* 24, 242).

b. *Natriumgoldchlorid.* — Man verdampft die Lösung von 4 Th. Gold in Salpetersalzsäure zur Trockne, löst den Rückstand in 8 Th. Wasser, fügt dazu 1 Th. Kochsalz, dampft auf 4 Th. ab und läßt zum Krystallisiren erkalten. Bei mehr Kochsalz schießt dieses zuerst für sich an; bei weniger bleibt freies Chlorgold in der Mutterlauge. Figuier (*J. Pharm.* 6, 64; 8, 157; *Schw.* 35, 342). — Pomeranzengelbe lange 4-seitige Säulen, Figuier, große rhombische Säulen und Tafeln. Berzelius u. Johnston. Die rhombischen, ziemlich dünnen, nach der Verticalaxe verlängerten Krystalle sind von den Flächen ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, P, 2P$\breve{\infty}$ umschlossen. — ∞P : ∞P = 110°0′; ∞P : P = 133°36′; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 125°; ∞P$\breve{\infty}$: 2P$\breve{\infty}$ = 137°50′; P : 2P$\breve{\infty}$ = 141°13′. Marignac (*Recherch. sur les form. cristall.*, Genève 1855, 25; *J. B.* 1855, 420). — Luftbeständig. Figuier. Sie verlieren ihr Wasser nur schwierig; bei 2-stündigem behutsamen Schmelzen bloß 1,12 Proc. Wasser, erst bei starkem und anhaltendem Erhitzen alles, jedoch neben Chlor. Berzelius u. Johnston. Das Salz entwickelt in der Rothglühhitze allmählich Chlor, doch wird nur bei längerem Erhitzen das Chlorgold völlig zersetzt. Figuier.

			Berzelius u. Johnston.	Thomson.	Figuier.	Marignac.	Weber (Mittel).
NaCl	58,5	14,72	14,47	14,85	14,1	14,78	
Au	196,5	49,43	49,50	49,51	69,3	49,06	48,49
3 Cl	106,5	26,79	26,50	17,82			26,17
2 H^2O	36	9,06	9,53	17,82	16,6		
$NaCl,AuCl^3,2H^2O$	397,5	100,00	100,00	100,00	100,0		

Weber (*Pogg.* 131, 445; *J. B.* 1867, 314) erhitzte zur Chlorbestimmung das Salz in einer gebogenen Röhre, fing die flüchtigen Producte in Ammoniak auf und bestimmte in dieser Lösung das Chlor als Chlorsilber. Nach I, 2, 495 u. 596 erhält man so nicht alles Chlor als Chlorammonium.

Behandelt man das Salz mit Salpetersäure, nach dem beim Ammoniumgoldchlorid (III, 1027) angegebenen Verfahren, so erhält man ein entsprechendes rothes Salz, nur daß die beim Abdampfen bleibende Salzmasse blutroth ist. JOHNSTON.

Gold und Lithium.

Lithiumgoldchlorid. — Die Goldchloridlösung mit Chlorlithium abgedampft, liefert pomeranzengelbe 4-seitige Nadeln. Hält das Chlorlithium Chlorkalium, so schießt zuerst das Kaliumgoldchlorid an. Die sehr zerfließlichen Krystalle werden bei 100° durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig und schon über der Weingeistlampe völlig in Chlorgas und ein Gemenge von Gold und Chlorlithium zersetzt. JOHNSTON.

Gold und Barium.

A. *Goldoxyd-Baryt.* — Beim Vermischen der normalen Chlorgoldlösung mit Barytwasser fällt eine Verbindung von viel Goldoxyd mit Baryt und wenig Salzsäure nieder, welcher sich nicht durch Wasser, sondern nur durch conc. Salpetersäure, die man nachher zur Abscheidung des Goldoxyds verdünnt, Baryt und Salzsäure entziehen lassen. PELLETIER.

B. *Unterschwefligsaurer Goldoxydul-Baryt.* — Man vermischt die wässrige Lösung des Natronsalzes (III, 1032) mit Chlorbarium, dann mit Weingeist. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure schwefels. Baryt und saures unterschwefligs. Goldoxydul (III, 1013).

C. *Schwefligsaurer Goldoxydul-Baryt.* $3Ba.O^2.SO,Au^2.O^2.SO,xH^2O$. — Die unreinen Lösungen des schwefligs. Goldoxydul-Natrons [(s. Bildung (1) (2) u. (3) (III, 1032)] scheiden bei vorsichtigem Zusatz von Chlorbariumlösung zuerst schwefels., dann schwefligs. Baryt aus, welcher durch wenig mit niedergerissenes Goldsalz gelblich erscheint. Filtrirt man, wenn der Niederschlag sich dunkler zu färben beginnt und vermischt mit reichlichen Mengen Chlorbarium, so entsteht ein purpurrother Niederschlag von schwefligs. Goldoxydul-Baryt, schnell bei Luftabschluß zu waschen. — Amorph, auch bei mikroskopischer Betrachtung. Kohlens. Ammoniak, Kali oder Natron bilden die entsprechenden Ammoniak-, Kali- oder Natronsalze. Hält auf 2 At. Gold 3,09 Baryt und 3,96 schweflige Säure (Rechn. 2 : 3 : 4), HAASE.

D. *Bariumgoldjodid.* — Goldjodid löst sich in wässrigem Jodbarium mit rothbrauner Farbe. JOHNSTON.

E. *Bariumgoldbromid.* — Luftbeständige, rothbraune Säulen. v. BONSDORFF.

F. *Bariumgoldchlorid.* — Gelbe, zu Tafeln verkürzte rhombische Säulen. In trockner Luft beständig, in feuchter zerfließend. BONSDORFF.

Gold und Strontium.

A. *Strontiumgoldjodid.* — Wie Bariumgoldjodid. JOHNSTON.

B. *Strontiumgoldchlorid.* — Gelbe, luftbeständige, rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

Gold und Calcium.

Calciumgoldchlorid. — Strahlig vereinigte, lange rhombische Säulen, in trockner Luft beständig, in gewöhnlicher zerfließlich. v. BONSDORFF.

			BONSDORFF.
$CaCl^2$	111	13,46	13,70
2 $AuCl^3$	606	73,45	71,53
6 H^2O	108	13,09	14,77
$CaCl^2,2AuCl^3,6H^2O$	825	100,00	100,00

Gold und Magnesium.

A. *Goldmagnesium.* — Von PARKINSON (*Chem. Soc. J.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196) dargestellt.

B. *Goldoxyd-Magnesia.* — Aus der normalen Chlorgoldlösung fällt Magnesia beim Erhitzen Goldoxyd-Magnesia. Bei nicht überschüssiger Magnesia hält der Niederschlag Goldoxydhydrat, Magnesia und Chlorgold. Bei überschüssiger Magnesia ist auch diese beigemengt. Kochendes Wasser zieht aus dem Niederschlage Chlormagnesium mit Spuren von Goldoxyd und Magnesia; Salpetersäure entzieht die Magnesia und läßt Goldoxydhydrat wenn sie verdünnt, trocknes Goldoxyd wenn sie concentrirt ist. PELLETIER.

C. *Magnesiumgoldbromid.* — Dunkelbraune rhombische Säulen, ein wenig mit röthlicher Farbe durchscheinend; in trockner Luft beständig, in feuchter zerfließend. BONSDORFF.

D. *Magnesiumgoldchlorid.* a. $MgCl^2,2AuCl^3,8H^2O$. — Durch Verdunsten der gemischten Lösungen neben Vitriolöl bei Sommertemperatur. Große hellgelbe monoklinische, nach der Basis ausgedehnte Tafeln. P, $^1/_2$P, 0P, —P, —$^1/_2$P, P∞, —P∞. — 0P : $^1/_2$P = 130°38′; 0P : —P = 111°41′; —P : —P = 83°36′. a : b : c = 1,3441 : 1 : 1,7517, a c = 83°59′. — Etwas zerfließlich in gewöhnlicher Luft. Verliert bei 100° 4,59 Proc. Wasser (2 At. = 4,26). TOPSÖE (*Privatmittheilung*). — b. $MgCl^2,2AuCl^3,12H^2O$. — Dunkelbraune, mit röthlicher Farbe durchscheinende Krystalle von rhombisch-prismatischer Form. Verliert bei gelindem Erhitzen sein Krystallwasser und schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlor aushaucht und endlich austrocknet. Hält sich in erwärmter trockner Winterluft, zerfließt in der Sommerluft. BONSDORFF.

a.			TOPSÖE (Mittel).	b.			BONSDORFF.
Mg	24	2,84	2,88				
2 Au	393	46,51	46,08	$MgCl^2$	95	10,36	11,0
8 Cl	284	33,61	33,39	2 $AuCl^3$	606	66,08	64,5
8 H^2O	144	17,04		12 H^2O	216	23,56	24,5
$MgCl^2,2AuCl^3,8H^2O$	845	100,00		$MgCl^2,2AuCl^3,12H^2O$	917	100,00	100,0

Gold und Aluminium.

Bringt man in eine Flüssigkeit, welche Thonerdehydrat suspendirt hält, etwas essigs. Natron, Goldchlorid und oxals. Kali und kocht, so bildet sich ein Goldpurpur,

ähnlich dem gewöhnlichen. Derselbe läßt sich in Wasser vertheilt mehrere Stunden mit Quecksilber schütteln, ohne die Farbe zu verlieren. Vergl. Goldpurpur, III, 1041. Debray (*Compt. rend.* 75, 1025).

Gold und Silicium.

A. *Siliciumgold.* — Gold mit 3 Proc. Silicium ist schmutziggelb und kantenrissig, mit 10 Proc. gelblich grau, spröde, von hakigem Bruche, mit 20 Proc. und mehr noch spröder und grau. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 777).

B. *Durch Gold gefärbter Glasfluß.* — *Rubinglas.* — Feinvertheiltes metallisches Gold, Chlorgold, Knallgold, der Niederschlag aus der Chlorgoldlösung durch Kali oder Kieselfeuchtigkeit, Goldpurpur u. s. w., mit einem bleioxydhaltenden Glase bei anhaltender gelinder Hitze geschmolzen, ertheilt ihm, je nach den Umständen, eine gelbe oder purpurrothe Farbe.

Bei dem Dunkel, in welches die Theorie des Rubinglases noch jetzt eingehüllt ist, mögen hier nur die wichtigsten Quellen angeführt werden: Proust (*N. Gehl.* 1, 504). Fuss (*J. pr. Chem.* 7, 417). Golfier Besseyre (*Ann. Chim. Phys.* 54, 48). H. Rose (*Pogg.* 72, 556; *J. B.* 1847 u. 1848, 452). Splitgerber (*Pogg.* 85, 504; *J. B.* 1852, 425). Faraday (*Phil. Trans.* 1857, 1, 145; *J. B.* 1857, 258). W. Müller (*Dingl.* 201, 117; *J. B.* 1871, 1055). Knapp (*Dingl.* 201, 127; *J. B.* 1871, 1058). Stein (*J. pr. Chem.* [2] 6, 172; *Chem. Centr.* 1873 89).

Gold und Wolfram.

A. *Wolframgold.* — Gelb, sehr strengflüssig. de Luyart.

B. *Dreifachschwefelwolframgold.* — $Au^4.S^6.(WS^2)^3$. — Das Dreifachschwefelwolframkalium giebt mit Goldchloridlösung ein durchsichtiges dunkelbraunes Gemisch, welches an der Luft nach einigen Tagen einen durchscheinenden, sich beim Sammeln schwärzenden Niederschlag absetzt. Berzelius.

Gold und Molybdän.

A. *Molybdängold.* — 2 Th. Gold mit 1 Molybdän bilden ein schwarzes, sprödes Korn. Hjelm.

B. *Molybdänsaures Goldoxyd.* — Molybdäns. Kali giebt mit Chlorgoldlösung einen opermentgelben Niederschlag, welcher in Salzsäure, in Salpetersäure und ein wenig in Wasser löslich ist. Richter.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdängold.* — $Au^4.S^6.(MoS^2)^3$. — Das Gemisch aus normaler Chlorgoldlösung und Dreifachschwefelmolybdänkalium setzt erst nach einer Stunde ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver ab. Berzelius (*Pogg.* 7, 277).

D. *Vierfachschwefelmolybdän-Dreifachschwefelgold.* — $Au^2S^3,3MoS^4$. — Der mit normaler Chlorgoldlösung und Vierfachschwefelmolybdänkalium erhaltene Niederschlag ist dunkelbraun. Beim Trocknen wird er unter einiger Zersetzung gelb, etwas metallglänzend; hierauf in einer Retorte geglüht, wird er unter Entwicklung von Schwefel dunkler; hierauf an der Luft erhitzt, verbrennt er zu schwefliger Säure und zu einem goldgelben Gemenge von Gold und Molybdänsäure, die bei starker Hitze sublimirt und das Gold zurückläßt. Berzelius.

Chromsaures Kali fällt die Chlorgoldlösung nicht. Thomson.

Gold und Mangan.

A. *Goldmangan.* — Durch Glühen des Goldes mit Braunstein in einem Kohlentiegel erhält man eine blaßgelbgraue, sehr harte Mischung, strengflüssiger als Gold, welche sich etwas platt hämmern läßt, bevor sie springt, groben schwammigen Bruch zeigt, $^1/_9$ bis $^1/_8$ Mangan enthält und deren Mangan sich an der Luft nur beim Schmelzen oxydirt. HATCHETT.

B. *Mangangoldbromid.* — Dunkelbraune, rhombische Säulen, wenig, mit röthlicher Farbe durchscheinend, an feuchter Luft rasch zerfließend. BONSDORFF. Wie das Magnesiumsalz.

C. *Mangangoldchlorid.* — a. $MnCl^2,2AuCl^3,8H^2O$. — Triklinisch, mit dem Kobaltsalze (III, 1047) vollständig isomorph. Etwas zerfließlich in gewöhnlicher Luft. TOPSÖE (*Privatmittheilung*). — b. $MnCl^2,2AuCl^3,12H^2O$? — Gelbe, rhombische Säulen, wohl isomorph mit dem Magnesiumsalze, in trockner Winterluft beständig, in der Sommerluft zerfließend. BONSDORFF.

Uebermangansaures Kali fällt das Goldchlorid nicht. FROMHERZ.

Gold und Arsen.

A. *Arsengold.* — Glühendes Gold, den Dämpfen des Arsens ausgesetzt, schmilzt zu einem grauen, spröden Gemisch, welches von grobem Korn und leichtflüssig ist und das Arsen nicht völlig bei zweistündigem Schmelzen im offenen Tiegel verliert. HATCHETT.

Arsensaures Natron giebt mit Chlorgoldlösung erst in der Hitze einen gelbweißen Niederschlag. THOMSON.

B. *Dreifachschwefelarsengold.* — $2Au^2S^3,3As^2S^3$. — Der anfangs gelbe, sich dann schwärzende Niederschlag giebt nach dem Trocknen ein dunkelgelbbraunes Pulver, schmilzt leicht in der Retorte, verliert bei dunkelm Glühen etwas Operment, bleibt jedoch geschmolzen und gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, dunkelgelbrothen Masse von dunkelbraunem Pulver (welches bei längerem Reiben Glanz und Farbe des Goldes annimmt, ohne daß Wasser etwas löst), welche in der Weißglühhitze in verdampfendes Schwefelarsen und zurückbleibendes Gold zerfällt. BERZELIUS.

C. *Fünffachschwefelarsen-Dreifachschwefelgold.* — a. $Au.S^3.AsS$. — Durch Fällung der Goldlösung mit gesättigt Fünffachschwefelarsennatrium. — Dunkelbrauner Niederschlag, in reinem Wasser löslich. Die Lösung entfärbt sich durch Eisenvitriol unter Fällung eines gelbbraunen Stoffes. — b. $2Au^2S^3,3As^2S^5$. — Durch Fällung mit $2Na^2S,As^2S^5$. In Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. BERZELIUS.

D. *Arsensiliciumgold.* — Wie Arsensiliciumkobalt (III, 523). — Grau, spröde, krystallisch. WINKLER.

Gold und Antimon.

A. *Goldantimon.* — Das Gold läßt sich leicht mit dem Antimon zusammenschmelzen; auch vereinigt es sich in der Glühhitze leicht mit den Dämpfen des Antimons. — a. Ein Gemisch aus 9 Th. Gold auf 1 Antimon ist weiß, sehr spröde, und zeigt einen porcellanähnlichen Bruch. $^1/_{1930}$ Antimon raubt dem Golde schon seine Dehnbarkeit. HATCHETT. Das Antimon wird bei längerem Schmelzen der Verbindung an der Luft oxydirt

und verflüchtigt. — b. SbAu. — Weiß, sehr spröde, läßt sich leicht pulvern. Spec. Gew. 11,13. — Salpetersäure oxydirt das Antimon oberflächlich. Nachherige Behandlung mit Salzsäure legt das Gold mit seiner eigenthümlichen Farbe blos. Salzsäure ist ohne Wirkung, Salpetersalzsäure löst leicht. CHRISTOFLE (*Sur les combin. de l'Antimoine,* Göttingen 1863, 10).

B. *Antimonsaures Goldoxydul?* — Die Lösung von Antimonoxyd in Kali oder Natron giebt mit Goldchloridlösung einen schwarzen, sich beim Kochen nicht verändernden Niederschlag.

Gold und Tellur.

A. *Tellurgold.* — Gediegen Tellur von Nagyag hält 97,215 Proc. Tellur, 2,785 Gold nebst Spuren von Eisen und Schwefel. PETZ (*Pogg.* 57, 447). S. auch MATHEWSON (*Jahrb. Min.* 1866, 93; *J. B.* 1866, 920). — 1. Fällt beim Vermischen der Goldchloridlösung mit Tellurwasserstoff oder Tellurkalium nieder. — 2. Bleibt beim Erhitzen von B. BERZELIUS.

Einfach tellursaures Kali fällt das Kaliumgoldchlorid nicht. BERZELIUS.

B. *Zweifachschwefeltellur-Dreifachschwefelgold.* Au^2S^3,TeS^2. — Das Gemisch aus Chlorgoldlösung und Zweifachschwefeltellurkalium erscheint tief gelbbraun, undurchsichtig, und setzt nach einigen Tagen den größten Theil der Verbindung in voluminösen schwarzen Flocken ab. Diese entwickeln bei der Destillation dunkel gefärbten Schwefel und lassen ein graues, sprödes, leicht schmelzbares Tellurgold. BERZELIUS.

Gold und Wismuth.

A. *Wismuthgold.* — Ueber ein angeblich natürliches Wismuthgold s. SHEPARD (*Sill. Am. J.* [2] 4, 280; *J. B.* 1847 u. 1848, 1153). — 11 Th. Gold bilden mit 1 Wismuth eine grünlichgelbe sehr spröde Verbindung von feinkörnigem Bruche und 18,038 spec. Gew., also Verdichtung. $^1/_{1920}$ Wismuth reicht hin, das Gold spröde zu machen. HATCHETT.

Spec. Gewicht der Wismuthgoldlegirungen nach HOLZMANN, von MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 113) mitgetheilt (Au = 197, Bi = 208, das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1; die Wägungen sind auf den leeren Raum reducirt):

Au^2Bi	14,844	bei 16,0°	$AuBi^2$	12,067	bei 16°	$AuBi^8$	10,452	bei 21,4°	$AuBi^{40}$	9,942	bei 21,2°
Au Bi	13,403	„ 16,5°	$AuBi^4$	11,025	„ 23°	$AuBi^{20}$	10,076	„ 18,7°	$AuBi^{90}$	9,872	„ 21,0°

Die Legirungen ziehen sich beim Abkühlen stark zusammen, so daß das im Innern noch flüssige Metall in größeren oder kleineren Kugeln die erstarrte Kruste durchbricht. MATTHIESSEN.

Gold und Zink.

A. *Goldzink.* — a. 60 Th. Gold auf 1 Zink. — Spröde. — b. 11 Th. Gold auf 1 Zink. — Blaßgrüngelb, spröde, von 16,937 spec. Gewicht, also Verdichtung. HATCHETT. — c. 1 Th. Gold auf 1 Zink. — Sehr weiß und hart, politurfähig, sich an der Luft nicht leicht oxydirend. HELLOT. — d. 1 Th. Gold auf 2 Zink. — Weißer als Zink, spröde, feinkörnig. GEHLEN. — e. 1 Th. Gold auf 7 Zink. — Soll nach HELLOT in starker Hitze vollständig verdampfen.

B. *Zinkgoldbromid.* — Dunkelbraunrothe Säulen, auch in trockner Luft zerfließend. BONSDORFF.

C. *Zinkgoldchlorid.* — $ZnCl^2,2AuCl^3,8H^2O$. — Wie das Magnesiumsalz a. Vollständig isomorph mit diesem und demselben in jeder Beziehung ähnlich. Verliert bei 100° 2 At. Wasser (Rechn. 4,07; gef. 4,75), aber wird schon bei dieser Temp. etwas zersetzt. Topsöe (*Privatmittheilung*). — b. $ZnCl^2,2AuCl^3,12H^2O$. — Luftbeständig, mit dem Magnesiumsalz b isomorph und von gleicher Farbe. Bonsdorff.

	a.		Topsöe (Mittel).
Zn	65	7,35	
2 Au	393	44,29	44,35
8 Cl	284	32,09	32,07
8 H^2O	144	16,27	
$ZnCl^2,2AuCl^3,8H^2O$	886	100,00	

Gold und Kadmium.

Kadmiumgoldchlorid. — Dunkelgelbe luftbeständige Nadeln. Bonsdorff.

Gold und Zinn.

A. *Goldzinn.* — Durch geringe Mengen von Zinn wird das Gold weniger ductil, jedoch nicht spröde, Hatchett; es wird zerbrechlich wie Glas, Matthiessen; 11 Th. Gold auf 1 Zinn geben ein sehr blaßgelbes, nur wenig streckbares Gemisch von feinkörnigem Bruche und 17,307 spec. Gewicht, also Verdichtung. Hatchett. — Beim Vermischen von conc. Chlorgold mit überschüssigem Zinnchlorür fällt Goldzinn als schwarzbraunes Pulver nieder, welches unter dem Polirstahl metallglänzend, blaßgelb wird und durch Schmelzen ein weißes sprödes Korn liefert. Berzelius. Alle Goldzinnlegirungen sind sehr hart und spröde, mit Ausnahme derjenigen von sehr hohem Zinngehalt. Die Legirungen Au^4Sn und Au^2Sn^3, sowie diejenigen von dazwischen liegendem Goldgehalt sind amorph, von glasigem Bruch; bei steigendem Zinngehalt zeigt zuerst die von der Formel $AuSn^2$ krystallische Structur und körnigen Bruch. Die zinnreicheren Legirungen sind überaus krystallisch, Au^2Sn^5 bis $AuSn^6$ zeigen im Bruche vollkommene Krystallspaltungsflächen. Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *J. B.* 1860, 112). Schmelzt man abgewogene Mengen der Metalle in einem Tiegel, während eine Gasflamme auf die Oberfläche der Schmelze spielt, um Oxydation des Zinns zu verhindern, entfernt nach dem Schmelzen die untere, nicht aber die obere Flamme, und gießt nach dem beginnenden Erstarren der Oberfläche das Flüssige von den Krystallen ab, so erhält man bei verschiedenen Verhältnissen der Metalle Krystalle von derselben Form, aber von jeder Zusammensetzung zwischen 43 bis 27,4 Proc. Gold. Die größten und schönsten Krystalle von etwa 41 Proc. Goldgehalt (Rechn. für Au^2Sn^5 = 40) sind zinnfarbig, oberflächlich meist durch Oxydation des Zinns bronzefarben. Alle sind äußerst spröde und schreien wie Zinn. Matthiessen u. Bose (*Lond. R. Soc. Proc.* 11, 433; *J. B.* 1861, 316). Quadratische Combinationen der Formen 0P, 2P∞, $^1/_2$P, spaltbar nach 0P. — 0P : 2P∞ = 112°44'; 0P : $^1/_2$P = 139°50'; 2P∞ : $^1/_2$P = 135°43'. Miller (A. a. O.).

Spec. Gew. der Goldzinnlegirungen nach HOLZMANN, von MATTHIESSEN mitgetheilt ($Sn = 116$, $Au = 197$; das spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, die Wägungen auf den leeren Raum reducirt):

Au^4Sn	16,367	bei 15,4°	Au^2Sn^3	10,794	bei 23,7°	$AuSn^3$	9,405	bei 23,7°	$AuSn^9$	8,118	bei 22,4°
Au^2Sn	14,243	14,2°	$Au\,Sn^2$	10,168	23,7°	$AuSn^4$	8,931	24,6°	$AuSn^{15}$	7,801	22,8°
$Au\,Sn$	11,833	14,6°	Au^2Sn^5	9,715	22,4°	$AuSn^6$	8,470	23,1°	$AuSn^{50}$	7,441	22,9°.

Diese Legirungen zeigen gewöhnlich Contraction. MATTHIESSEN. Man kann dem Zinn bis zu 5 Proc. Gold beimischen, ohne die Ductilität und Härte des Zinns wesentlich zu ändern. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, 190; *Chem. Centr.* 1860, 899).

B. *Goldpurpur.* — *Cassius' Goldpurpur. Purpura mineralis Cassii.* — *Bildung.* 1. Beim Zusammenbringen von Goldchlorid mit der Lösung eines Zinnoxydulsalzes oder mit den gemischten Lösungen eines Zinnoxydul- und Zinnoxydsalzes. — Reines Zinnchlorür bewirkt mit der Chlorgoldlösung bei größerer Concentration statt eines purpurnen einen braunen Niederschlag von Goldzinn; nur bei sehr großer Verdünnung erhält man Purpur. BERZELIUS. Auch eine sehr verdünnte Lösung des Zinnchlorürs giebt mit Goldlösung keinen Purpur, sondern ein schwarzbraunes undurchsichtiges Gemisch, welches wohl die Legirung von Zinn und Gold hält; dasselbe röthet sich aber in einem offnen Gefäße von oben nach unten und setzt sehr langsam einen sehr schönen Purpur ab, der jedoch nicht immer in Ammoniak löslich ist. FUCHS. Vergl. unten. — Möglichst neutrales Zinnchlorür bringt, je nach seiner Menge und Concentration, in einer neutralen Goldchloridlösung einen kastanienbraunen, blauen, grünen oder metallischen Niederschlag hervor, nie einen Purpur. Durch Erwärmen mit überschüssiger Goldlösung kann der Niederschlag schwierig, bei Gegenwart von Salpetersäure leichter in Purpur verwandelt werden. Reines Zinnchlorid erzeugt in der Goldlösung keine Veränderung, ein ziemlich neutrales Gemisch von 1 Th. Zinnchlorür mit 2 Zinnchlorid giebt mit 1 Goldchlorid sogleich einen schönen Purpur. Ueberschüssiges Zinnchlorür verändert die Farbe ins Gelbe, noch mehr ins Blaue, Grüne und Goldgelbe; überschüssiges Zinnchlorid macht den anfangs braunen Niederschlag roth und bei größerem Ueberschuß violett; überschüssiges Goldchlorid ist in der Kälte von wenig Einfluß, in der Wärme macht es den violetten oder kastanienbraunen Niederschlag allmählich roth. BUISSON. — Das braune Pulver entsteht nur bei überschüssiger Zinnlösung, bei vorwaltender Goldlösung fällt reines Gold nieder. Bei weniger Zinnlösung ist der Purpur lebhaft roth, bei mehr violett. OBERKAMPF. — Wenn die Zinnlösung mehr Oxydul als Oxyd enthält, oder nicht hinreichend verdünnt ist, so entsteht ein dunkler, fast schwarzer Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande ebenfalls in Ammoniak löslich ist, aber mit ganz brauner Farbe; nach dem Trocknen ist er schwarz, giebt beim Glühen Wasser und läßt ein ziegelfarbiges Gemenge von Gold und Zinnoxyd. BERZELIUS. — Nur das Zinnchlorür, nicht das Chlorid erzeugt einen Purpur, ein sehr großer Ueberschuß verzögert die Bildung, so auch Säuren, Kochsalz und schwefels. Kali. GAY-LUSSAC. Zur Bildung des Purpurs ist Zinnchlorid durchaus unnöthig, es verzögert vielmehr wie das Kochsalz dieselbe. KNAFFL. Die Bildung des Purpurs beruht einfach auf Reduction des Goldchlorids zu Metall unter gleichzeitiger Bildung von Zinnchlorid: $2AuCl^3 + 3SnCl^2 = 2Au + 3SnCl^4$, aber nur in verdünnten Lösungen entsteht ein Niederschlag, indem das Wasser das Zinnchlorid zersetzt [warum scheidet das reducirte Gold sich aus den concentrirteren Lösungen nicht ab? S. M. J.] und das gebildete Zinnoxyd mit dem Gold wie ein Lack verbunden zu Boden fällt. Gegenwart von Zinnchlorid belastet nur den Purpur mit Zinnoxyd; auch bei überschüssigem Zinnchlorür erhält man wegen vermehrter Zinnoxydbildung einen zinnreicheren Purpur. J. C. FISCHER. — Hält das Zinnchlorür einen sehr großen Ueberschuß von Säure, so fällt statt des Purpurs metallisches Gold nieder. Auch schwefels. Zinnoxydul giebt mit Goldlösung den Purpur, PROUST, aber erst nach längerer Zeit. SARZEAU. Salpeters. Zinnoxydul liefert unter allen Umständen, auch bei conc. Lösungen, einen schönen Purpur. N. W. FISCHER (*Schw.* 56, 363). Auch metallisches Zinn fällt aus der

sauren Chlorgoldlösung Purpur. Zinnchlorid giebt mit Goldlösung keinen Niederschlag. PROUST. Hierzu gefügtes Kali giebt einen braunen Niederschlag, der seine Farbe beim Trocknen behält; beim Erhitzen unter der Flüssigkeit wird er zu einem ziegelrothen Gemenge von Gold, Zinn und Zinnoxyd. BERZELIUS. Goldchlorür mit Zinnchlorid übergossen, liefert keinen Purpur. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 65, 265). — 2. Beim Uebergießen des Zinnsesquioxydhydrats (III, 108) mit Chlorgoldlösung. Bei zu langer Einwirkung zersetzt sich der Purpur wieder, besonders wenn die Goldlösung nicht verdünnt ist, indem sich ein Theil des Goldes zu Metall reducirt, der andere als Oxyd neben Zinnoxyd von der Salzsäure gelöst wird. FUCHS (*Kastn. Arch.* 23, 368). — 3. Beim Kochen des Goldoxyduls mit wässrigem zinnsauren Kali. FIGUIER. — 4. Beim Einwirken oxydirender Einflüsse auf Metallgemische, welche Gold und Zinn halten. Beim Auflösen einer Legirung von 500 Th. Silber, 1 Gold und 25 Zinn in Salpetersäure entstehen 32,5 Th. eines wegen überschüssigen Zinnoxyds blaßrothen Purpurs. Auch beim Auflösen von goldhaltigem Silber in gelinde erwärmter Salpetersäure tritt Purpurbildung ein, wenn metallisches Zinn während der Auflösung zugefügt wird; Zinnoxyd ist ohne Wirkung. Legirungen des Goldes mit Zinn, oder mit Zinn und Zink zugleich, liefern beim Auflösen in Salpetersäure Purpur, der mit der Zinnzinklegirung besonders schön ausfällt, während beim Auflösen in Salzsäure metallisches Gold für sich bleibt. MERCADIEU (*Ann. Chim. Phys.* 34, 147; *N. Tr.* 15, 2, 30). — Die Legirung von 1500 Th. Silber, 200 Gold und 350,5 Th. Zinn (unter Borax zusammengeschmolzen, um alle Oxydation des Zinns zu verhindern), liefert beim Auflösen in Salpetersäure 701 Th. bei 100° getrockneten Goldpurpur, welcher beim Glühen 53 Th. Wasser mit einer Spur Untersalpetersäure entwickelt. Hieraus ergiebt sich die unten berechnete Zusammensetzung. Der auf solche Weisen aus Legirungen durch Salpetersäure erhaltene Purpur erscheint homogen, ist aber dichter, als der gewöhnliche, um so dichter, je weniger Silber die Legirung enthielt, und löst sich nicht in Ammoniak. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 34, 396). — 100 Th. Feile einer Legirung von 1 Th. Gold und 99 Kupfer, mit 3,5 Th. Zinn innig gemengt, liefern mit Salpetersäure keinen Purpur, mit kochendem Vitriolöl einen sehr schmutzigen. Ein inniges Gemenge von Zinn, Gold und viel Silber, oder von 2 Th. Gold, 7 Zinn und 900 Zucker oder phosphors. Kalk liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure keinen Purpur. Deßgleichen nicht goldhaltiges Kupfer beim Erhitzen mit der Lösung des Zinns in kochendem Vitriolöl, wobei sich das Kupfer löst, und das Gold metallisch ausscheidet. SARZEAU. — 5. Beim Vermischen von Gold in der purpurrothen Form (III, 1005) mit frisch gefälltem Zinnoxydhydrat. KNAFFL bringt das frisch gefällte Zinnoxydhydrat in die zur Darstellung des purpurrothen Goldes vorbereitete Flüssigkeit. DEBRAY kocht die gemischte Lösung von Zinnchlorid und essigs. Natron, wodurch Zinnoxydhydrat abgeschieden wird, und bringt in die noch warme Flüssigkeit wenig Goldchlorid, dann oxals. Kali. Eine geringe Menge des Metalls scheidet sich an der Gefäßwand ab, die bei weitem größere fällt mit dem Zinnoxyd als Purpur nieder. — 6. Beim Zusammenbringen von Zinnspänen mit Goldchloridlösung. PELLETIER.

Darstellung. 1. Man versetzt wässriges Eisenchlorid mit Zinnchlorür, bis die gelbe Farbe in Blaßgrün übergegangen ist und fällt mit diesem Gemisch die Goldlösung. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 318). So erhält man den schönsten Purpur; das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenchlorür ist ohne Einfluß. FUCHS. 1 Th. wässriges Eisenchlorid von 1,54 spec. Gew., 3 Th. Wasser, hierzu die Lösung von 1 Th. Zinnsalz in 6 Wasser, bis das Gemisch grünlich geworden ist, dann noch 6 Th. Wasser. Diese Lösung fügt man unter beständigem Umrühren zu einer möglichst säure-, besonders salpetersäurefreien Goldchloridlösung (1 Th. Gold : 360 Flüssigkeit), so lange ein Niederschlag erfolgt. So erhält man von 100 Th. Gold 312,5 Th. getrockneten Purpur, in Ammoniak löslich, das Glas stark färbend. Hält die Goldlösung 1 Th. Gold, statt in 360 Th., in 450 Th. Flüssigkeit, so erhält man bei 30 bis 35° ebenfalls einen guten Purpur; aber bei gewöhnlicher Temperatur setzt er sich nicht

ab, und bei hierauf angebrachter Siedhitze fällt er in rothbraunen Flocken nieder, nicht in Ammoniak löslich, und die Glasflüsse nur schwach färbend. CAPAN. — 2. Man erwärmt 10 Th. Pinksalz (III, 140) mit 1,07 Th. Stanniol und 40 Wasser bis zur Lösung des Zinns: $3(2NH^4Cl,SnCl^4)+Sn=6NH^4Cl+2SnCl^2+2SnCl^4$; setzt dann noch 140 Th. Wasser hinzu und gießt die Lösung allmählich in die gelinde erwärmte, möglichst wenig freie Säure haltende Lösung von 1,34 Th. Gold (auf 480 Th. verdünnt), so lange ein Niederschlag erfolgt. Der sich bald absetzende Purpur wiegt nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 4,92 Th.; das Filtrat ist sehr blaßroth. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 244). — 3. Man bereitet a. eine neutrale Lösung von 1 Th. Zinn in Salzsäure; b. eine Lösung von 2 Th. Zinn in kalter Salpetersalzsäure (1 Salzsäure auf 3 Salpetersäure), und erwärmt bloß zuletzt, falls es nöthig ist, so daß die Lösung kein Oxydul hält und daher Goldlösung nicht fällt; c. man löst 7 Th. Gold in Salpetersalzsäure (6 Th. Salzsäure auf 1 Salpetersäure) und verdünnt die ziemlich neutrale Lösung mit 3500 Th. Wasser. Zu dieser Lösung c fügt man zuerst die Lösung b, hierauf tropfenweise die Lösung a, bis die richtige Farbe entsteht. Bei zu wenig a ist der Niederschlag violett, bei zu viel ist er braun. Man wäscht ihn schnell, damit die Flüssigkeit nicht zu lange einwirke. Will sich der Niederschlag nicht setzen, so gießt man das Gemisch langsam in ein Glas Wasser, daß es sich zu Boden senkt, und bewirkt nur langsam die Mischung der beiden Flüssigkeiten. BUISSON (*J. Pharm.* 16, 629). Der so erhaltene Purpur wiegt bloß 6,2 Th.; er löst sich zwar in frischem Zustande in Ammoniak, färbt aber die Glasflüsse kaum röthlich; das Filtrat ist roth, setzt aber bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür keinen Purpur mehr ab. CAPAN. — LENTIN (*Scher. J.* 3, 30) tröpfelt in Zinnchlorür rauchende Salpetersäure, bis eine Probe des Gemisches mit der Goldlösung einen schönen Purpur giebt und mischt dann. LAMPADIUS löst das Goldchlorid in 500 bis 600 Th. Wasser, versetzt mit 1 bis 5 Proc. rauchender Salpetersäure und stellt einen platten Zinnstab hinein. FIGUIER löst 20 g Gold in Salpetersalzsäure, dampft fast zur Trockne ab, verdünnt auf 3/4 l, legt Zinngranalien hinein und decantirt von überschüssigem Zinn. — LÜDERSDORFF vermeidet überschüssige Säure und überschüssige Goldlösung, versetzt das Gemisch mit Gummilösung und fällt durch Weingeist mit dem Gummi zugleich den Purpur. — FRICK löst Zinn in kalter verdünnter Salpetersalzsäure, bis die Lösung zu opalisiren beginnt, wägt das rückständige Zinn, verdünnt die Lösung mit sehr viel Wasser und gießt jetzt gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure und soviel verdünnte Goldlösung hinzu, daß Zinn und Gold sich wie 10 : 36 verhalten. Auch OTTO (*Lehrb. d. anorg. Chem.*, Braunschweig 1860, 3, 905) empfiehlt zu schneller Absonderung des Purpurs Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, FIGUIER wenig Salmiak oder Kochsalz. — Ueber Darstellung von Purpur in verschiedenen Nüancen (hell, dunkel, rosa, rothviolett, blauviolett, blau) s. WÄCHTER u. GOLFIER-BESSEYRE a. d. III, 1001 angef. Orten.

Eigenschaften. Der Goldpurpur bildet je nach der Darstellungsweise ein sehr verschieden gefärbtes Pulver, im feuchten Zustande ist dasselbe gewöhnlich dunkelbraun oder dunkelpurpurroth, nach dem Trocknen braun. — Frisch gefällt erscheint es bei 300-maliger Vergrößerung amorph, aus meistens birnförmigen, gleichartig blaß purpurnen, durchscheinenden, 0,0045 mm dicken Körnern bestehend. Es nimmt lufttrocken beim Drücken Metallglanz an, BERZELIUS, J. C. FISCHER; der getrocknete Purpur gleicht einem Gemenge von feinzertheiltem Golde mit Zinnoxyd. KNAFFL. Der lufttrockne (aus 2 At. Gold und $3SnCl^2$ dargestellte) Purpur verliert bei 100° 8,2 Proc. Wasser, dann bei 120° nur 0,2 Proc., beim Glühen noch 5,2 Proc. J. C. FISCHER. Er hält noch über 100° sein Wasser zurück, aber verliert es beim Glühen, ohne zugleich ein permanentes Gas zu entwickeln, und färbt sich ziegelroth. BERZELIUS. Er verändert seine Farbe beim Glühen nicht, erscheint aber dann unter dem Mikroskop nicht mehr

homogen, sondern als ein Gemenge von ziemlich runden durchscheinenden Körnern von graugrünlich-weißer Farbe und von schwarzvioletten unförmigen Theilchen. J. C. FISCHER. Aus dem geglühten Rückstande zieht Salpetersalzsäure das Gold, unter Rücklassung weißen Zinnoxyds. PROUST, BERZELIUS, J. C. FISCHER. Salzsäure ist ohne Wirkung. BERZELIUS, J. C. FISCHER. — BERZELIUS betrachtet den geglühten Purpur als ein Gemenge von Gold und Zinnoxyd, indem beim Glühen das rothe Goldoxyd (vergl. unten) seinen Sauerstoff an das Zinnsesquioxyd unter Bildung von Zinnoxyd abtrete; denn auch ein inniges Gemenge von Goldoxyd und viel schwefels. Kali giebt beim Glühen ein ziegelrothes Pulver, aus welchem Wasser das Salz zieht, während metallisches Gold bleibt. Nach FUCHS ist der geglühte Purpur nur als entwässerter zu betrachten, denn Quecksilber vermag kein Gold daraus auszuziehen; die Affinität der Zinnsäure zum rothen Goldoxyd hindert dessen Zersetzung. — Beim Schmelzen mit Salpeter liefert der Purpur zinns. Kali und ein weißes Korn von Goldzinn. BERZELIUS. Er verändert sich wenig beim glühenden Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali. Auch beim Schmelzen mit kohlens. Kali verändert er sich nicht und treibt keine Kohlensäure aus. BERZELIUS. Dies spricht für die Ansicht von FUCHS, daß der geglühte Purpur die Zinnsäure noch in gebundenem Zustande hält. GMELIN. Der Purpur wird durch Zinnchlorür und andere desoxydirende Flüssigkeiten geschwärzt. DESMAREST (*J. Pharm.* 17, 219). — Salpetersalzsäure löst den ungeglühten Purpur leicht, J. C. FISCHER, unter anfänglicher violetter Färbung. BUISSON. Sie nimmt alles Gold nebst etwas Zinn auf und läßt das meiste Zinnoxyd ungelöst. PROUST. — Salzsäure wirkt langsam ein, nimmt bei langem Kochen alles Zinn als Oxyd, frei von Oxydul, auf und läßt alles Gold metallisch zurück. PROUST, FUCHS. Bei gewöhnlicher Temp. zieht Salzsäure von 1,13 spec. Gew., selbst nach tagelangem Stehen, zwar viel, aber nicht alles Zinnoxyd aus. J. C. FISCHER. Dieses spricht gegen die Ansicht von FIGUIER. GMELIN. — Kochende Salpetersäure macht die Farbe des frischen Goldpurpurs lebhafter und löst etwas Zinnoxyd mit wenig Goldoxyd. PROUST. Salpetersäure von 1,17 macht bei gewöhnlicher Temperatur den Purpur ein wenig heller, löst aber selbst beim Kochen nichts. J. C. FISCHER. Kochende verdünnte Schwefelsäure erhöht die Farbe und zieht wenig Zinnoxyd aus. PROUST. — Durch langes Auskochen mit Wasser wird der noch feuchte Purpur nicht zersetzt, nur fällt er dann schneller zu Boden. ROBIQUET. Kochendes Kali ist auch auf den feuchten Purpur ohne Wirkung. BERZELIUS. Es entzieht das überschüssige Zinnoxyd. Der Purpur ist nach dieser Behandlung mit blauvioletter Farbe in Wasser löslich, durch wenig Salmiak wird er aus der erwärmten Flüssigkeit wieder gefällt. FIGUIER. — Quecksilber entzieht dem frischen Purpur kein Gold, PROUST, ROBIQUET, auch nicht dem nach (5) dargestellten. Dieses Verhalten des Goldes im Purpur gegen Quecksilber vergleicht DEBRAY mit dem Verhalten der in Lacken enthaltenen Farbstoffe gegen Wasser. Quecksilber löst auch in der Wärme oder in der Sonne und auch aus dem geglühten Purpur kein Gold. FUCHS. Es nimmt bei 100 bis 150° aus dem getrockneten und gepulverten Purpur alles Gold auf und läßt Zinnoxyd. BUISSON. Bei dieser Hitze kann das Quecksilber reducirend auf das rothe Goldoxyd wirken. BERZELIUS. — Mit 4 Th. Bleioxyd und 1 Th. Borax zusammengeschmolzen, liefert der Purpur bei Zusatz von viel Borsäure ein violettes Glas, bei Zusatz von viel Kalihydrat ein rothes. BUISSON.

Der noch feuchte Purpur löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer satt purpurrothen Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sowohl beim Abdampfen als bei Säurezusatz, aber, wofern sie nicht mit Purpur überladen ist, nicht beim Verdünnen mit Wasser, abgeschieden wird. PROUST. Nach dem Trocknen, BERZELIUS, J. C. FISCHER, oder Gefrieren des feuchten Purpurs, FUCHS, ist er nicht mehr löslich. — Die nicht völlig gesättigte ammoniakalische Lösung ist ganz klar; die möglichst gesättigte erscheint zwar klar bei durchfallendem, aber etwas trübe bei auffallendem Lichte. Die Lösung im Dunkeln einige Wochen (über 8 Tage, J. C. FISCHER) hingestellt, entfärbt sich von oben nach unten, während sich gallertartiger Purpur, mit metallischem Gold gemengt, zu Boden senkt; beim Schütteln erhält man zwar wieder eine rothe Flüssig-

keit, welche aber den Purpur schnell wieder absetzt, mit der Zeit scheidet sich immer mehr metallisches Gold ab. Erhält man die ammoniakalische Lösung in einer verschlossenen Flasche zwischen 60 und 80°, so setzt sie den Purpur rascher ab, ohne daß er sich beim Schütteln wieder löst. Verdunstet man die Lösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich der Purpur als in frischem Ammoniak unlösliche Gallerte, übrigens unverändert ab. Berzelius (*Lehrbuch*). Die ammoniakalische Lösung des Goldpurpurs wird im Lichte violett und setzt allmählich alles Gold metallisch ab, während die wasserhelle Flüssigkeit zinnsaures Ammoniak hält, frei von Zinnoxydul. Fuchs. Debray.

	Proust.	Berzelius.	Buisson.	Gay-Lussac.	Oberkampf. a.	Oberkampf. b.	Figuier. a.	Figuier. b.	J. C. Fischer. a.	J. C. Fischer. b.	J. C. Fischer. c.	J. C. Fischer. d.
Au	24	28,2	28,5	28,53	39,82	79,42	42,68	43,06	38,00	27,38	36,50	31,5
SnO^2	76	64,0	65,9	63,56	60,18	20,58	48,69	48,70	48,05	58,38	49,00	55,0
H^2O		7,6		7,56					13,60	14,24	13,25	13,5
Cl			5,2	N^2O^5 Spur								
	100	99,8	99,6	99,65	100,00	100,00			99,65	100,00	98,75	100,0

Der von Proust untersuchte Purpur war mit Goldlösung und Zinnchlorür erhalten und gut getrocknet. Der von Berzelius mit sehr verdünnten Lösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür. Der von Buisson war nach (3) bereitet; hält die Zinnlösung viel Salpetersäure, so fällt nach Buisson statt des Zinnoxychlorids basischsalpeters. Zinnoxyd nieder. Nach einem Wassergehalt scheint Er nicht gesucht zu haben; der Chlorgehalt ist zweifelhaft, da der Purpur nach Berzelius beim Glühen weder Salzsäure noch Chlorzinn entwickelt. — Gay-Lussac's Purpur ist aus der Goldsilberzinnlegirung durch Salpetersäure erhalten, bei 100° getrocknet. — Oberkampf's violetter Purpur (a) wurde durch Fällen der Goldlösung mit überschüssiger Zinnlösung erhalten; beim purpurnen (b) waltete die Goldlösung vor. Die Analysen sind zum Theil deßhalb schwankend, weil bei überschüssigem Zinnoxyd dieses mit niederfällt und bei überschüssiger Zinnoxydullösung sich braunes Goldzinn beimengt. — Der von Figuier untersuchte Purpur (a) war mit Zinnchlorür bereitet, mit Kali einige Minuten gekocht, dann in Wasser gelöst u. s. w. (vergl. oben) und im Vacuum getrocknet; b war nach Bildung (6) bereitet und neben Vitriolöl getrocknet. — J. C. Fischer bereitete a aus 1 g Au in 500 cbcm Lösung, 0,9 Sn als $SnCl^2$ in 500 cbcm Lösung durch rasches Vermischen, 12-stündiges Stehen und nachheriges Kochen (das Filtrat hielt weder Gold noch Zinn); b war aus 0,5 g Au in 500 cbcm Lösung, 0,3 g Sn als $SnCl^2$ in 150 cbcm Lösung und 0,15 g Sn als $SnCl^4$ in 150 cbcm Lösung durch zweitägiges Stehen dargestellt, sichtbar mit metallischem Gold vermischt, schmutzig kermesbraun (das Filtrat hielt Gold); c aus 1 g Gold in 1 l Lösung und 0,73 g Sn als $SnCl^2$ in 315 cbcm Lösung, was beim Vermischen sogleich Fällung hervorbrachte (das Filtrat hielt 0,146 g Gold); d aus 0,7 g Gold in 700 cbcm Lösung und 0,9 g Sn als $SnCl^2$ in 45 cbcm Lösung durch mehrstündiges Stehen gefällt. Alle diese Niederschläge wurden lufttrocken analysirt.

Ueber die Zusammensetzung des Goldpurpurs sind folgende Ansichten geäußert: I. Er hält metallisches Gold mit Zinnoxydhydrat (nach Buisson mit Zinnoxychlorid). — 1. Die beiden Stoffe sind mechanisch gemengt; das höchst fein vertheilte Gold ist das färbende Princip, das Zinnoxyd dient durch seine Zwischenlagerung auf ähnliche Weise zur Entwicklung der Farbe, wie die Thonerde bei den Farblacken. Buisson. Sarzeau. Knaffl. J. C. Fischer. Debray. Stein. — 2. Das Gold ist mit dem Zinnoxyd chemisch verbunden. Proust. Auch Gay-Lussac nimmt eine Verbindung durch Affinität oder durch innige Adhäsion an. — II. Der Goldpurpur hält oxydirtes Gold. Diese Ansicht ist die wahrscheinlichere, und wird durch die Existenz des Silberpurpurs (III, 988) und des zinns. Platinzinnoxyduls gestützt. — 1. Er enthält Goldoxydul. Goldpurpur, durch Kalilauge von überschüssigem Zinnoxyd befreit, oder durch Kochen von Goldoxydul mit zinns. Kali oder durch Eintauchen von Stanniol in Goldchlorid bereitet, hält genau $Au^2O, 3SnO^2, 4H^2O$. Figuier. Gegen diese Ansicht spricht die Beobachtung von Berzelius, daß der Purpur beim Glühen keinen Sauerstoff entwickelt. Gmelin. — Schweigger-Seidel betrachtet den Purpur als zinnsaures Zinngoldoxydul,

Au^2O, SnO, $5SnO^2$, $6H^2O$. — 2. Der Purpur hält Goldoxyduloxyd Au^2O^4, Berzelius. Fuchs. Desmarest. Er ist Au^2O^4, $2Sn^2O^3$, xH^2O. Berzelius. Er ist Au^2O^4, 2SnO, $4SnO^2$, $6H^2O$. Fuchs.

Gold und Thallium.

Thalliumchlorür-Goldchlorid. — Aus der heißen wässrigen Lösung von Thalliumchlorür scheidet überschüssiges Goldchlorid ein Doppelsalz in glänzenden goldfarbigen schwerlöslichen Krystallen, die in hoher Temperatur Thalliumgold hinterlassen. Carstanjen.

Gold und Blei.

A. *Goldblei.* — 11 Th. Gold bilden mit 1 Blei ein blaßgelbes Gemisch, spröde wie Glas, von feinkörnigem Bruche und von 18,08 spec. Gewicht, also Ausdehnung. Schon 1/1920 Blei benimmt dem Golde die Dehnbarkeit. Hatchett. — Alles Goldblei ist sehr hart und spröde, mit Ausnahme des von sehr hohem Bleigehalt. Matthiessen. Das Blei oxydirt sich beim Schmelzen der Verbindung an der Luft. Aus dem Goldblei zieht Essigsäure das Blei fast vollständig. Bauer (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 449).

Spec. Gew. der Goldbleilegirungen (Pb = 207,4, Au = 197; spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1, die Wägungen auf den leeren Raum reducirt) nach Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *Chem. Centr.* 1860, 609):

Au^4Pb	17,013	bei	14,3°	$AuPb^3$	12,737	bei	21,3°
Au^2Pb	15,603		14,5°	$AuPb^4$	12,445		21,6°
AuPb	14,466	bei	14,3°	$AuPb^5$	12,274	bei	19,4°
$AuPb^2$	13,306		22,1°	$AuPb^{10}$	11,841		23,3°

Zeigt gewöhnlich Contraction. Matthiessen.

B. *Tellurschwefelbleigold.* — Der *Nagyagit* krystallisirt in tetragonalen, durch Vorherrschen der Basis tafelförmigen Krystallen mit sehr vollkommener basischer Spaltbarkeit. P, P∞, 0P. P : P = 137°52′; P∞ : P∞ = 122°50′; 0P : P = 111°4′; 0P : P∞ = 118°35′. Miller. Auch körnig derb, meistens blättrig. Spec. Gew. 6,85 bis 7,2. Härte 1 bis 1,5. Dunkelbleigrau, sehr glänzend, undurchsichtig. In dünnen Platten biegsam. Zusammensetzung sehr wechselnd. Hält 15,1 bis 32,2 Proc. Te, 3 bis 9,8 S, 50,8 bis 60,8 Pb, 5,8 bis 12,75 Au, zuweilen 3 bis 4 Proc. Sb, Spuren von Silber, Kupfer, Selen. S. die Analysen von Klaproth (*Beitr.* 3, 32), Brandes (*Schw.* 35, 409), Schönlein (*J. pr. Chem.* 60, 166), Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [2] 51, 150), Folbert (*Verh. d. siebenbürg. Ver. f. Naturwiss.* 8, 99; *Kenngott's Uebers. d. min. Forsch.* 1856 u. 1857, 159), Petz (*Pogg.* 57, 478), Kappel (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 8, 345; *J. B.* 1859, 770); auch in *Dana's Syst.* 5. Ed. 83.

Dem Nagyagit schließt sich der *Silberphyllinglanz* von Breithaupt (*Schw.* 1, 178) an. S. auch Plattner (*Dessen Probirkunst*, 3. Ausgabe, Leipzig 1853, 421).

Gold und Eisen.

A. *Goldeisen.* — a. 11 Th. Gold auf 1 Eisen: Gelblichgrau, sehr dehnbar, hart, von 16,885 spec. Gewicht, also Ausdehnung. Hatchett. — b. 1 Th. Gold auf 1 Eisen: Grau. — c. 1 Th. Gold auf 4 Eisen: Silberweiß. Lewis.

B. *Kohlenstoffgoldeisen.* — Gold verbessert die Güte des Stahls nicht. Faraday u. Stodart; mehr als 4 Proc. Gold machen ihn spröde. Bréant.

C. *Eisenjodür-Goldjodid.* — Wässriges Eisenjodür löst viel Goldjodid und giebt eine krystallische Verbindung. Johnston.

Das goldhaltige gediegen Tellur (III, 1039) hält nach Klaproth (*Beitr.* 3, 2) 7,2 Proc. Eisen. In solchem von Nagyag fand Petz (*Pogg.* 57, 447) nur Spuren.

Gold und Kobalt.

A. *Goldkobalt.* — 18 Th. Gold bilden mit 1 Kobalt eine dunkelgelbe, sehr spröde Verbindung von erdigem, hellgelbem Bruche. Ein Gemisch, welches 1/65 Kobalt enthält, ist noch spröde; bei 1/110 Kobalt ist es dehnbar. HATCHETT.

B. *Kobaltchlorür-Goldchlorid.* — Durch freiwilliges Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Goldchlorid und Kobaltchlorür erhält man luftbeständige, dunkelgelbe, lange rhombische Säulen. BONSDORFF. Die Krystalle sind braungelb, triklinisch mit monoklinischem Habitus, und somit nicht isomorph mit den entsprechend zusammengesetzten Magnesium-, Zink- u. Nickelsalzen, dagegen isomorph mit dem Mangansalz. Die häufig nach der Basis tafelförmigen Krystalle sind von den Flächen: 0P, ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P', ∞'P, ,P,$\breve{\infty}$ und 'P'$\bar{\infty}$ umschlossen, von denen 0P, ∞P' und ∞'P am besten ausgebildet sind. a : b : c = 1 : 0,9238 : 0,9112, 0P : ∞P$\breve{\infty}$ = 104°6'; 0P : ∞P$\bar{\infty}$ = 102°15'5; ∞P$\breve{\infty}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 94°57'. Verliert bei 100° unter anfangender Zersetzung 2 At. Wasser (Rechn. 4,09; gef. 4,51 Proc.). TOPSÖE (*Privatmittheilung*).

	Krystalle.		TOPSÖE (Mittel).
Co	59	6,71	6,60
2 Au	393	44,60	44,72
8 Cl	284	32,31	32,06
8 H^2O	144	16,38	
$CoCl^2,2AuCl^3,8H^2O$	880	100,00	

C. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit Goldchlorid.* — *Chloraurate of Luteocobalt.* — Goldchlorid erzeugt in wässrigem Luteokobaltchlorid einen schön gelben Niederschlag von kleinen Krystallkörnern. — Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in mit Salzsäure angesäuertem kochendem Wasser. Reducirende Mittel scheiden metallglänzendes Gold ab. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 330).

			GIBBS u. GENTH.
12 NH^3	204	17,88	
2 Co	118	10,34	10,53
2 Au	393	34,44	34,62
12 Cl	426	37,34	37,36
$12NH^3,Co^2Cl^6,2AuCl^3$	1141	100,00	

D. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak und Goldchlorid.* — *Chloraurate of Xanthocobalt.* — Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Goldchlorid und Xanthokobaltchlorid. Die niederfallenden Nadeln sind leicht durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser zu reinigen. — Schön braungelbe, irisirende Prismen, nach DANA dem rhombischen System angehörend. Die Winkel des rhombischen Prismas variiren sehr und sind nicht genau meßbar. — P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ = 130°24' (einziger gemessener Winkel). DANA. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 24, 90).

			GIBBS u. GENTH.
N^2O^4, 10 NH^3, 2 H^2O	298	25,60	
2 Co	118	10,14	10,28
2 Au	393	33,76	34,18
10 Cl	355	30,50	31,12
$(NO)^2.O^2.(10NH^3,Co^2).Cl^4,2AuCl^3,2H^2O$	1164	100,00	

Gold und Nickel.

A. *Goldnickel.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht zu einem gelbweißen, harten, sehr politurfähigen und äußerst dehnbaren Gemisch, dessen magnetische Kraft so groß, wie die des Nickels ist. LAMPADIUS (*Schw.* 10, 176).

B. *Nickelgoldchlorid.* — a. $NiCl^2,2AuCl^3,8H^2O$. — Wie das Magnesiumsalz a. — Olivengrüne, regelmäßig ausgebildete vierseitige Tafeln, vollständig isomorph mit dem Magnesiumsalz und dieselben Formen zeigend. a : b : c = 1,3411 : 1 : 1,7502. ac = 84°18'. — 0P : —P = 111°45'; P : —P = 130°51'; —P : —P = 83°44'5. TOPSÖE (*Privatmitth.*) — b. $NiCl^2,2AuCl^3,12H^2O$. — Grüngelbe niedrige Säulen, mit denen des Magnesiumsalzes b isomorph. BONSDORFF.

Gold und Kupfer.

A. *Goldkupfer.* — *Rothe Karatirung.* — Gold wird durch Zusatz von Kupfer unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert die Geschmeidigkeit des Goldes wenig, Blei oder Antimon haltendes macht es spröde. — Die nach den Atomverhältnissen Au^8Cu, Au^6Cu, Au^4Cu, Au^2Cu bereiteten Legirungen sind, wenn die Bestandtheile beim Schmelzen gehörig gemischt waren, nach dem Erstarren in der Form völlig homogen; AuCu und $AuCu^5$ sind nur durch wiederholtes Umgießen und sorgfältiges Umrühren der geschmolzenen Masse homogen zu erhalten. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 39, 163; *J. B.* 1853, 730). — Die Legirung von 22 Th. Gold auf 1 Kupfer hat ein spec. Gewicht von 17,157; bei 7 Th. Gold auf 1 Kupfer ist nach MUSSCHENBROEK die Härte am größten. — Das Kupfer läßt sich aus der Mischung nicht vollständig durch Schmelzen an der Luft entfernen, selbst nicht, wenn, wie bei der Cupellation, viel Blei zugefügt wird; nur bei gleichzeitigem Zusatz von der ungefähr 3-fachen Silber- und der 24-fachen Bleimenge zum Goldkupfer zieht alles Kupfer als Kupferoxyd-Bleioxyd in die Capelle. Nach MACCULLOCH läßt sich dem Gemisch durch erhitztes wässriges Ammoniak das Kupfer oberflächlich entziehen, so wie es sich auch dadurch reinigen läßt, wenn es durch Oxydation des Kupfers angelaufen ist.

Die Goldmünzen des deutschen Reiches und die des lateinischen Münzvereins halten auf 900 Gold 100 Kupfer.

B. *Goldkupferzink.* — Gold giebt mit Messing ein sprödes, grobkörniges Metall. HATCHETT.

Gold und Quecksilber.

Goldamalgam. — Bildet sich schon in der Kälte, am schnellsten beim Hineinwerfen glühender Goldbleche in erwärmtes Quecksilber. Eine Goldstange, in kaltes Quecksilber getaucht, wird schnell weiß und bald von Quecksilber durchdrungen; doch zeigt sie sich nach 4 Wochen noch dehnbar und mit sehr kleinen Krystallen bedeckt. Beim Erhitzen des Quecksilbers bis zum Kochen erfolgt bald die Lösung zum teigigen Amalgam. DANIELL. — Das Goldamalgam dient zur *heißen*

Vergoldung. Das durch Eintauchen glühenden Goldblechs in heißes Quecksilber erhaltene Amalgam wird nach dem Erkalten in einem steinernen Mörser mit Kochsalz und Wasser gerieben, bis es ganz blank ist, dann durch Pressen in Gemsleder vom überschüssigen Quecksilber befreit. Ist das Gold mit einer sehr dünnen Schwefelgoldschicht bedeckt, so amalgamirt es sich nicht. SKEY (III, 1012). Auch das mit Eisenvitriol oder mit salpeters. Quecksilberoxydul gefällte Gold amalgamirt sich nicht leicht, weil es zu fein vertheilt ist und stets auf der Oberfläche als schwarzes Pulver schwimmt, mag man erhitztes Quecksilber auf das glühende Gold bringen oder umgekehrt. Am besten eignet sich zum Amalgamiren das mit arseniger Säure gefällte oder das beim Auflösen des Goldchlorids in Amylalkohol und Kochen sich abscheidende Gold. KNAFFL (*Dingl.* 168, 282; *J. B.* 1863, 288). — a. Au^8Hg. Durch Lösen von 1 Th. Gold in 1000 Quecksilber, Pressen durch Gemsleder und Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in mäßiger Wärme. — Vierseitige, glänzende Prismen, selbst durch kochende Salpetersäure nicht zersetzbar. Bleibt an der Luft glänzend und schmilzt nicht beim Erhitzen bis zum Verflüchtigen des Quecksilbers. HENRY (*Phil. Mag.* [4] 9, 458; *J. B.* 1855, 419). — b. Au^2Hg^3. — Kommt natürlich vor in gelbweißen, 4-seitigen Prismen. SONNENSCHEIN (*Zeitschr. geol. Ges.* 6, 243). — c. $AuHg^2$. — Durch Amalgamiren und Pressen durch sämisches Leder. — Krystallisch, vom spec. Gew. 15,412. CROOKEWITT (*Spec. chem. de conjunct. chemicis metallorum*, Amsterdam, 1848; *J. B.* 1847 u. 1848, 393). — d. Das Amalgam aus 6 Th. Quecksilber auf 1 Gold krystallisirt in 4-seitigen Säulen, welche in der Wärme schmelzen und bei behutsamem Erhitzen das Gold dendritisch hinterlassen. — e. Das Amalgam aus 1 Th. Gold und 20 Quecksilber liefert bei längerem Erhitzen auf 80° Goldkrystalle (III, 1005). KNAFFL.

Gold und Silber.

A. *Goldsilber.* — Findet sich natürlich als *güldisch Silber* und *Elektrum* (III, 1002). Die künstliche Mischung ist die *weiße Karatirung.* — Das Gold wird durch die Vermischung mit Silber unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar, und seine Farbe geht durch das Blaßgrüngelbe bald in das Weiße über; es verliert durch das Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 2 Th. Gold auf 1 Silber ist das Gemisch am härtesten. MUSSCHENBROEK. Das Gemisch von 1 Th. Gold und 3 bis 4 Silber zeigt, wenn nach dem Schmelzen rasch abgekühlt wird, das Spratzen (III, 906) des reinen Silbers, G. ROSE (*Pogg.* 23, 181); setzt man aber zu geschmolzenem Silber wenigstens das gleiche Gewicht geschmolzenes Gold, so entweicht die vom Silber absorbirte Luft unter stürmischem Aufbrausen. LEVOL (*Compt. rend.* 35, 63; *J. B.* 1852, 423). Setzt man bei Darstellung der Legirung Au^2Ag Silber zu geschmolzenem Gold und erhitzt bis zum Schmelzen des Silbers, so absorbirt das oben aufschwimmende Silber Gase, welche beim Umrühren in Folge der Vereinigung von Gold und Silber unter heftigem Aufschäumen entweichen. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 39, 163; *J. B.* 1853, 731). Die Legirungen Au^2Ag, $AuAg$, $AuAg^2$, $AuAg^{10}$ bleiben nach gehöriger Mischung auch nach dem Erstarren vollständig homogen. LEVOL. — Schweißt man Goldpulver und Silberpulver zusammen, so erhält man ein damascirtes Metall; aber an den Berührungsstellen von Gold und Silber zeigt sich eine Legirung gebildet, also noch weit unter

ihrem Schmelzpuncte. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Verhalten des Goldsilbers gegen Säuren s. III, 1003 u. 1004.

Spec. Gew. der Goldsilberlegirungen (Ag = 108, Au = 197; spec. Gew. des Wassers bei 0° = 1; die Wägungen auf den leeren Raum reducirt) nach Matthiessen (*Pogg.* 110, 21; *Chem. Centr.* 1860, 609):

Au^6Ag	18,401	bei 13,1°	$AuAg^2$	13,432	bei 14,3°
Au^4Ag	17,540	12,3°	$AuAg^4$	12,257	14,7°
Au^2Ag	16,354	bei 13,0°	$AuAg^6$	11,760	bei 13,°1
Au Ag	14,870	13,0°			

Das natürliche Goldsilber krystallisirt tesseral wie Gold und Silber und zeigt einen sehr veränderlichen Gehalt an beiden Metallen, womit spec. Gew. und Farbe variiren. Es hält nicht selten Spuren Eisen und Kupfer. S. die Analysen von Avdejef (*Pogg.* 53, 153); Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 24, 408; 45, 440); Forbes (*Phil. Mag.* [4] 29, 129; 30, 142; 34, 340; 37, 321); Fordyce (*Phil. Trans.* 1776, 523); Genth (*Sill. Am. J.* [2] 45, 31); Henry (*Das.* [3] 34, 205); Hjortdahl (*Compt. rend.* 67, 722); Hofmann (*Ann. Pharm.* 70, 255); Hunt (*Sill. Am. J.* [2] 20, 448); Kerl (*Berg- und hüttenmänn. Zeitg.* 1853, Nr. 3); Klaproth (*Beitr.* 4, 1); Levol (*Ann. Chim. Phys.* 27, 310); Mallet (*Phil. Mag. J.* 37, 393); Marsh (*Sill. Am. J.* [2] 33, 190); Northcote (*Phil. Mag.* [4] 6, 390); Oswald (*Pogg.* 77, 96); Phipson (*Chem. News* 24, 99); Pietzsch (*Arch. Pharm.* [2] 98, 142); Rivot (*Ann. Min.* [4] 14, 67); G. Rose (*Pogg.* 23, 161); Terreil (*Compt. rend.* 59, 1047); Teschemacher (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 193); Thomas (*Phil. Mag.* [4] 1, 261); Ward (*Clarke's Researches in Southern Gold Fields*, Sydney 1860, 276); Williams (*Chem. News* 21, 84); meistens auch in *Dana's Syst.* 5. Aufl. 4.

B. *Schwefelgoldsilber.* $5Ag^2S,2Au^2S^3$. — Wurde zufällig erhalten beim Versuche Gold und Silber mit Hülfe von Schwefel zu scheiden. — Krystallisch, spröde, von 8,159 spec. Gew. — Bleibt im erhitzten Luftstrome unverändert. Läßt mit Soda geschmolzen Goldsilber. Bei langem Kochen mit conc. Salpetersäure löst sich fast alles Silber, bei längerem Erwärmen mit starker Schwefelsäure und nachherigem Behandeln mit heißem Wasser wird das Silber vollständig ausgezogen. Muir (*Deutsche Ges. Ber.* 5, 537).

C. *Tellurgoldsilber.* — a. *Petzit.* — Steht dem natürlichen Tellursilber (III, 985) nahe. Undeutlich krystallisch, anscheinend rhombisch. Zwischen stahlgrau und eisenschwarz. Härte 2,5. Spec. Gew. 8,72 bis 9,4. Spröde. — Hält 18,26 bis 26,6 Proc. Gold, 32,68 bis 35,4? Tellur, 40,6 bis 46,8 Silber. S. die Analysen von Petz (*Pogg.* 57, 470); Genth (*Sill. Am. J.* [2] 45, 410); Küstel (*Berg- und hüttenmänn. Zeitg.* 1866, 128); auch *Dana's Syst.* 51. — b. *Calaverit.* — Hält wesentlich Au^2Te^4 mit 3 bis 3,5 Proc. Silber. Derb, bronzegelb, spröde. Genth (*a. a. O.*).

D. *Tellurgoldsilberblei.* — Der *Sylvanit* krystallisirt in kleinen kurznadelförmigen oder tafelförmigen monoklinischen Krystallen, die parallel der Verticalaxe stark gestreift sind und an denen ∞P∞ oder 0P vorherrschen. 0P, ∞P∞, ∞P∞̀, —P∞, P∞̀, ½P∞̀, ∞P, ∞P2, —P, —P2, P7. — ∞P : ∞P = 94°26′; ∞P2 : ∞P2 = 56°46′; ∞P2 : 0P = 105°45′; ∞P : ∞P2 = 161°10′; ∞P : 0P = 114°39′; ∞P∞ : —P∞ = 160°38′; ∞P∞ : 0P = 124°39′; ∞P∞ : —P2 = 128°24′; ∞P∞ : P∞̀ = 107°12′; ∞P∞ : P7̀ = 80°16′. Kockscharoff (*Petersb. Akad. Bull.* 6, 537). Zwillinge sind mit den Flächen ∞P∞ verwachsen, zeigen am unteren Ende einspringende Winkel und am entgegengesetzten oberen Ende rhombische Symmetrie. Auch derb. — Härte 1,5 bis 2. Spec. Gew. 7,5 bis 8,5. Metallglänzend, stahlgrau bis silberweiß und zuweilen fast messinggelb. Hält wesentlich $AuAgTe^3$, jedoch scheint Antimon öfters theilweise das Tellur, Blei besonders in der *Müllerit* genannten Varietät die anderen Metalle zu vertreten. S. die Analysen von Klaproth (*Beitr.* 3, 16, 20); Berzelius (*Berzel. J. B.* 13, 162); Petz (*Pogg.* 57, 472); in *Dana's Syst.* 5. Ed., 82.

E. *Goldsilberkupfer.* — *Gemischte Karatirung.* — Bei der Verbindung des Goldes mit Kupfer und Silber zugleich findet größere Ausdehnung statt, als bei der Verbindung mit Kupfer allein. Die Legirung von 22 Th. Gold auf 1 Silber und 1 Kupfer hat 17,344 spec. Gew. Sie ist hart und, je nachdem Gold, Kupfer oder Silber vorwaltet, mehr gelb, roth oder weiß.

In einer Legirung aus dem Grabe eines Inka in Peru fand How (*Chem. Gaz.* 1846, 495; *J. B.* 1847 u. 1848, 1034) 38,93 Proc. Au, 54,82 Ag und 5,80 Cu. — In einem goldenen Götzenbild der Urbewohner von New-Granada fand Uricoechea (*Sill. Am. J.* [2] 19, 246; *J. B.* 1855, 851) 54,63 Proc. Au, 16,31 Ag, 29,31 Cu; in einem anderen 45,91 Au, 10,55 Ag, 43,70 Cu.

F. *Goldsilberkupferkadmium.* — Durch Zusammenschmelzen der Metalle im bedeckten Kohlentiegel, Umschmelzen im Graphittiegel mit Holzkohle oder mit Holzpulver und Borax und bei größerem Kadmiumverlust nochmaliges Umschmelzen mit überschüssigem Kadmium. — Hämmerbar, läßt sich zu Draht ziehen. Zu Juwelierarbeiten geeignet. Von eigenthümlicher grünlicher Farbe. Abel (*London J. of arts,* Jan. 1863, 11; *J. B.* 1863, 724).

G. *Goldsilberquecksilber.* — Die Lösung von 1 Th. Gold in 3200 Th. Quecksilber ist flüssig, völlig durch Leder zu pressen. Löst man hierin noch 8 Th. Silber und preßt durch Leder, so bleiben in ihm 56,5 Th. Amalgam, welche 1 Th. Gold und 7,5 Th. Silber enthalten. Also hat sich alles Gold mit dem größten Theil des Silbers als festes Amalgam ausgeschieden. Wehrle (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 414).

Ein Goldsilberamalgam in Columbia mit Platinerz in erbsgroßen spröden Stücken gefunden, hielt 57,40 Proc. Quecksilber, 38,39 Gold, 5,0 Silber, entsprechend der Formel $[Au,Ag]^5Hg^6$. Schneider (*J. pr. Chem.* 43, 317).

H. *Goldsilberquecksilberzinn.* — Man bringt zu dem geschmolzenen Gemenge von 1 Th. Gold und 3 Silber noch 2 Th. Zinn, verwandelt die Legirung in ein feines Pulver und reibt dieses mit gleichviel Quecksilber zusammen. Als Zahnamalgam zu verwenden. Robertson (*Pharm. J. Trans.* 11, 565; *J. B.* 1852, 771).

Fernere Verbindungen des Goldes:

Mit fast allen folgenden Metallen.

FÜNF UND VIERZIGSTES KAPITEL.

PLATIN.

Abhandlungen, das Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium zugleich betreffend:

Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 48, 177; *A. Gehl.* 2, 269. — *Ann. Chim.* 50, 5; *A. Gehl.* 3, 262. — *Ann. du Mus. d'hist. nat.* 7, 401; *Gilb.* 24, 209; *N. Gehl.* 2, 672.

Vauquelin. Zerleg. des Platinerzes. *Ann. Chim.* 88, 167; *Schw.* 12, 265. — *Ann. Chim.* 89, 150; *Schw.* 24, 21.

Berzelius. Zerleg. des Platinerzes und Unters. der einzelnen Metalle; *Pogg.* 13, 435 u. 527; 15, 208.

Osann. Russisches Platinerz und neue Metalle darin. *Pogg.* 8, 505; 11, 311; 13, 283; 14, 329; 15, 158. — *Kastn. Arch.* 10, 100; 16, 129.

Claus. *J. pr. Chem.* 32, 479; 42, 351. — *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.* Dorpat 1854; *J. B.* 1855, 423, 814, 905. — *Ann. Pharm.* 107, 129; *J. B.* 1858, 210. — *N. Petersb. Akad. Bull.* 1, 97; 2, 158; *J. B.* 1859, 257; 1860, 203, 205.

H. Sainte-Claire Deville u. Debray. *Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 385; 61, 5; *J. B.* 1859, 230, 767; 1861, 881.

Abhandlungen, bloß das Platin betreffend.

Th. Scheffer. *Abhandl. d. Schwed. Akad. d. Wissensch.* Hamburg u. Leipzig 1755; 14, 275.

Marggraf. *Chymische Schriften.* Berlin 1761. 1, 1.

Bergman. *Opusc.* 2, 166.

Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 48, 177; 49, 188.

von Sickingen. *Versuche über die Platina,* Mannheim 1782.

Proust. *Ann. Chim.* 38, 146 u. 225; *Scher. J.* 7, 526. — *Ann. Chim.* 49, 177; *N. Gehl.* 1, 347.

Berzelius. Oxyd- und Chlor-Verbind. des Platins. *Schw.* 7, 55; 34, 81. — Platinoxydkali. *Berzel. J. B.* 9, 110.

Edmund Davy. Phosphor- und Schwefelplatin. *Phil. Mag.*; *Schw.* 10, 382. — Platinsalze. *Phil. Mag.* 20, 350. — Knallplatin. *Ann. Phil.* 9, 229; *Schw.* 19, 91. — Platinmohr, Platinoxydul u. schwefels. Platin. *Phil. Transact.* 1820; *Schw.* 31, 340.

Vauquelin. Schwefelplatin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 260; *Schw.* 20, 394. — Chlorplatin und Platinoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 5, 264; *Schw.* 20, 398. — Dreifache Platinsalze und schwefels. Platin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 392; *Schw.* 20, 451.

W. Döbereiner. Platinmohr. *Schw.* 54, 414; 63, 476. — *J. pr. Chem.* 1, 114 u. 369. — *Ann. Pharm.* 2, 1; 14, 10; 17, 67. — *Pogg.* 28, 181; 36, 308 u. 548. — Platinschwamm. *J. pr. Chem.* 17, 158; 28, 165. — Chlorplatin mit Alkalien. *Schw.* 66, 289. — *Pogg.* 28, 180. — Platinoxyd mit schwefliger Säure. *J. pr. Chem.* 15, 315.

Fischer. Chlorplatin. *Pogg.* 9, 256. — *Schw.* 53, 108. — Platinsalmiak. *Kastn. Arch.* 14, 150.

v. Bonsdorff. Doppelsalze des Chlorplatins. *Pogg.* 17, 250; 19, 337. — des Bromplatins. *Pogg.* 19, 343.

H. Topsöe. Haloiddoppelsalze des Platins. *Oversigt over Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1868, 133; 1869, 74; *J. B.* 1868, 273; 1870, 388.

Platinammoniakverbindungen. Magnus. **Pogg.* 14, 242. — Gros. **Ann. Pharm.* 27, 241; *Ann. Chim. Phys.* 69, 204. — Kane. **Phil. Trans.* 1842, 300. — Reiset. **Compt. rend.* 10, 870; 11, 711; 18, 1100. — **Ann. Chim. Phys.* [3] 11, 417. — Peyrone. **Ann. Pharm.* 51, 1; 55, 205. — **Das.* 61, 178; *J. B.* 1847 u. 1848, 454. — **Cimento* 2, 387; *J. B.* 1855, 421. — Claus. **Berzel. J. B.* 26, 180. — *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.* Dorpat 1854, 35. — *Petersb. Akad. Bull.* 13, 97; *J. B.* 1854, 369. — *Ann. Pharm.* 98, 317; *J. B.* 1856, 315. — *Ann. Pharm.* 107, 129; *J. B.* 1858, 213. — *N. Petersb. Akad. Bull.* 4, 453; *J. B.* 1861, 320. — Berzelius. *Berzel. J. B.* 19, 272; 21, 106; 22, 108; 25, 114. — Raewsky. * *Compt. rend.* 23, 253; 24, 1151. — * *Ann. Chim. Phys.* [3] 22, 278; *J. B.* 1847 u. 1848, 455. — Laurent u. Gerhardt. * *Compt. chim.* 1849, 490; *J. B.* 1849, 289. — Laurent. **Compt. chim.* 1850, 204. — Gerhardt. **Das.* 1850, 273; Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 307; *J. B.* 1850, 335. — Wurtz. *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 488; *J. B.* 1850, 336. — Buckton. * *Chem. Soc. Qu. J.* 4, 26; 5, 213; *Ann. Pharm.* 78, 328; 84, 270; *J. B.* 1851, 370; 1852, 425. — A. W. Hofmann. *Phil. Trans.* 1851, II, 357; *J. B.* 1851, 496. — Otto. *Lehrb. d. Chem.*, Braunschweig, 3. Aufl. 2, 3. Abth., 839. — Weltzien. *Ann. Pharm.* 97, 19; 100, 108; *J. B.* 1856, 313, 315. — Kolbe. *Handwörterb. der Chemie,* 1. Aufl. 6, 548. — *J. pr. Chem.* [2] 2, 217. — Grimm. * *Ann. Pharm.* 99, 67, 95; *J. B.* 1856, 415, 419. — Gibbs u. Genth. *Sill. Am. J.* [2] 24, 102. — Boedeker. *Ammoniak- und Ammoniumverbindungen.* Göttingen 1862, 70. — Gentele. *J. pr. Chem.* 93, 298; *J. B.* 1864, 296. — Schiff. *Untersuch. über metallhaltige Anilinderivate.* Berlin 1864. — Lang. * *K. Sv. Vet. Akad. Handlingar N. F.* 5, *Nr.* 5, 1864. — Cleve. * *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] 6, V. 1866; im Ausz. *Bull. soc. chim.* [2] 7, 12; *J. B.* 1867, 321. — * *K. Sv. Vet. Akad. Handlingar N. F.* 7, *Nr.* 6 u. *Nr.* 7, 1868; * 10, *Nr.* 9, 1871 (letzteres in englischer Sprache); in kurzem Ausz. *Deutsche Ges. Ber.* 4, 70, 673; 6, 1468; *J. B.* 1871, 349. — **Oefvers. af Vet. Akad. Förh.* 1870, 777, 883. — Hadow. * *Chem. Soc. J.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 272. — Thomsen. **Overs. over Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 225; *J. B.* 1868, 278. — Odling. *Chem. News* 21, 269, 289; *Deutsche Ges. Ber.* 1870, 682; *J. B.* 1870, 389. — Blomstrand. *Chemie der Jetztzeit.* Heidelberg 1869, 279 ff., 407. — *Oefvers. af Vet. Akad. Förh.* 1869, 244. — * *Deutsche Ges. Ber.* 2, 202; 4, 41; 639, 673. — *J. pr. Chem.* [2] 3, 207; *J. B.* 1871, 347.

Ein Stern (*) bezeichnet die citirte Abhandlung als Experimentaluntersuchung.

Geschichte. Die rohe *Platina* (spanisches Diminutiv von Plata, Silber), zuerst im Goldsande des Flusses Pinto gefunden, kam als *Platina del Pinto* 1741 nach Europa und wurde vorzüglich von Watson, Scheffer, Lewis, Marggraf, Bergman, Sickingen, Mussin-Puschkin, Fourcroy u. Vauquelin, Wollaston, Descotils, Tennant, Berzelius, Edmund Davy und Döbereiner untersucht. — Daß schon den Alten das Platin bekannt gewesen sei, suchte Schweigger (*J. pr. Chem.* 34, 385) zu beweisen.

Vorkommen. 1. Rein und gediegen, nur mit Palladiumkörnern gemengt, in Brasilien. Wollaston (*Schw.* 1, 364). — 2. In Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Eisen, Kupfer, Blei und bisweilen auch Silber, und gemengt mit Körnern von Osmiumiridium, von Gold, Titaneisen, Chromeisen, Hyacinth, Spinell und Quarz, mit Goldamalgam, welches nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber zurückbleibt, im *rohen Platinerz* oder in der *rohen Platina* oder im *Platinsande.* Dieser findet sich meistens in Flüssen und aufgeschwemmtem Lande, selten anstehend. Im Pinto; in den Goldwäschereien von Barbacoas in der Provinz Antioquia, in der Provinz Choco in Neugranada, und in den Provinzen Matto grosso und Minas Geraes in Brasilien. Auf Brauneisensteingängen im verwitterten Syenit bei Sta. Rosa de Osos, in der columbischen Provinz Antioquia, Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 32, 204. — *Compt. rend.* 42, 917; *J. B.* 1856, 829); im Thale des Jaky auf St. Domingo, Vauquelin (*Schw.* 1, 362); am westlichen Abhang des Ural, theils im aufgeschwemmten Lande, theils in Grünstein und Serpentin eingesprengt, G. Rose (*Pogg.* 31, 673); B. Cotta (*Jahrb. Min.* 1861, 327; *J. B.* 1860, 743). — Im Ratoos-

gebirge auf Borneo. S. besonders Bleekerode (*Pogg.* 103, 656; *J. B.* 1858, 675). — Auch befinden sich in dem nördlich von Ava vorkommenden Goldsande eisengraue magnetische Körner, welche ungefähr 20 Proc. Platin und 60 Iridium halten, Prinsep (*Pogg.* 34, 380). — Bei Aicupai in französisch Guyana. Damour (*Compt. rend.* 52, 688; *J. B.* 1861, 969). — Der Goldsand des Rheins hält $^1/_{2400}$ Platin. Fr. Döbereiner (*N. Br. Arch.* 25, 27). Das aus dem Golde der Wilhelmshütte auf dem Harze gewonnene Palladium hält etwas Platin. Berzelius (*Pogg.* 34, 380). In Erdwin's Goldwäscherei in Rutherford-County, Nordamerika, Shepard (*Sill. Am. J.* [2] 2, 253; *J. B.* 1847 u. 1848, 1152). Im Goldsande von Californien, Patterson (*Zeitschr. der deutschen geol. Ges.* 2, 61; *J. B.* 1850, 698); Teschemacher (*Sill. Am. J.* [2] 10, 121); Genth (*das.* [2] 14, 277; *J. B.* 1851, 831); Blake (*Sill. Am. J.* [2] 18, 156; *J. B.* 1854, 806), ferner im Goldsande von Wicklow in Irland, Mallet (*Phil. Mag. J.* 37, 393; *J. B.* 1850, 699), von Ohlápian in Ungarn, Molnar (*Haidinger's Ber.* 3, 412, 475); vergl. Kopetzky u. Kopera (*das.* 3, 439); im Goldsande der Rivière du Loup und Riv. des plântes in Canada, Hunt (*Sill. Am. J.* [2] 15, 448; *J. B.* 1853, 775); vom Ivaloflusse in Lappland, Nordenskjöld (*Pogg.* 140, 336; *J. B.* 1870, 1270). — Im Bleiglanz von Consolens und Alloué, Depart. de la Charente, d'Angy u. Villain (*Pogg.* 31, 16); nach Berthier u. Becquerel (*Pogg.* 31, 590) nicht in diesem Bleiglanz, aber im Brauneisenstein von Alloué, Epénede, Planveille und Melie, Depart. Charente und Deux Sèvres. — In einem Pyrit, Chalcolit und Bleiglanz haltenden Thonschiefer aus Lancaster County, Pennsylvanien, und im Titaneisen derselben Gegend, Genth (*Pharm. Centr.* 1852, 72). Im Fahlerz, Bournonit, Dolomit, Schwerspath, Eisenspath und zahlreichen anderen Mineralien aus den Alpen, Gueymard (*Compt. rend.* 29, 814; *J. B.* 1849, 726. — *Ann. Min.* [5] 1, 345; 5, 165; *J. B.* 1852, 831; 1854, 807). — Das von Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 60, 317) behauptete Vorkommen in einem Silbererze vom Guadalcanal in Spanien erscheint nach Berzelius (*Lehrb.* 1826, 2, 168) zweifelhaft. Nach Pettenkofer (*Pogg.* 74, 316) scheint jedoch alles Silber, welches nicht besonders gereinigt wurde (vergl. III, 900, 1004), platinhaltig zu sein. In käuflichem Kupfervitriol bemerkte Max v. Leuchtenberg (*Petersb. Akad. Bull.* 6, 129; *J. B.* 1847 u. 1848, 1022) Spuren von Platin.

Das Platinerz zeigt eine sehr wechselnde Zusammensetzung:

	a	b	c	d	e	f	g	h
Pt	86,50	78,94	73,58	83,07	80,87	86,16	84,34	82,60
Au								0,20
Fe	8,32	11,04	12,98	10,79	10,92	8,03	7,52	10,67
Ir		4,97	2,35	1,91	0,06	1,09	2,52	0,66
Rh	1,15	0,86	1,15	0,59	4,44	2,16	3,13	
Pd	1,10	0,28	0,30	0,26	1,30	0,35	1,66	
Cu	0,45	0,70	5,20	1,30	2,30	0,40	Sp.	0,13
Osmiridium	1,40	1,96	2,30	1,80	0,11	1,91	1,56	3,80
Sand						0,97	0,19	
Osmium u. Verlust	1,08	1,25	2,14			Mn 0,10	0,31	
	100,00	100,00	100,00	99,72	100,00	101,17	101,23	98,36

	i	j	k	l	m	n	o	p
Pt	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50	51,45	45,70
Au	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20	0,85	3,15
Fe	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10	4,30	6,80
Ir	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85	0,40	0,95
Rh	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95	0,65	2,65
Pd	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30	0,15	0,85
Cu	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25	2,15	1,05
Osmiridium	0,95	1,40	7,90	1,10	4,95	7,55	37,30	2,85
Sand	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50	3,00	35,95
Osmium u. Verlust					0,05	1,25 Pb? 0,55		0,05
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00	100,25	100,00

	q	r	s	t	u	v	w
Pt	59,8	61,40	77,50	76,40	63,30	85,97	70,21
Au	2,4	1,20	unbest.	0,40	0,30		3,97
Fe	4,3	4,55	9,60	11,70	6,40	6,54	5,80
Ir	2,2	1,10	1,45	4,30	0,70	0,98	6,13
Rh	1,5	1,85	2,80	0,30	1,80	0,96	0,50
Pd	1,5	1,80	0,85	1,40	0,10	0,75	1,41
Cu	1,1	1,10	2,15	4,10	4,25	0,86	0,34
Osmiridium	25,0	26,00	2,35	0,50	(22,55)	? 1,60	
Sand	1,2	1,20	1,00	1,40			} 8,86
Osmium u. Verlust	0,8		2,30			0,54	
							Os 1,15
							Fe^2O^3 1,15
					Hg 0,60	CaO 0,50	CuO 0,50
	100,0	100,20	100,00	100,50		98,70	100,00

a Goroblagodat, b u. c Nischne Tagilk, Berzelius (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 113). d Nischne Tagilk, e Ural, Osann (*Pogg.* 8, 505; 9, 411; 13, 283; 14, 329; 15, 158). f Choco, g Pinto?, Svanberg (*Pogg.* 36, 491). h Borneo, Böcking (*Ann. Pharm.* 96, 243; *J. B.* 1855, 905). i, j, k Choco; l, m, n Californien; o Oregon; p Spanien; q, r Australien; s, t Rußland, Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 449; *J. B.* 1859, 767). u Californien, Kromeyer (*Arch. Pharm.* [2] 110, 14; *J. B.* 1862, 707). v Goroblagodat, Claus (*Beitr. z. Chem. der Platinmetalle*, Dorpat 1854, 60; *J. B.* 1855, 905). w Borneo, Bleekerode (*Pogg.* 103, 656; *J. B.* 1859, 675). — In amerikanischem Platinerz fanden Vauquelin und Gmelin Bleî, Wöhler Silber, in sibirischem fand Wöhler Körner von Goldsilber. Auch nach Deville u. Debray scheint eine Spur Silber häufig im Platinerz vorzukommen.

Darstellung. A. *Aus den Erzen.* a. *Auf nassem Wege.* — Man wäscht die rohen Erze, erhitzt zum Glühen, zieht nach Vauquelin, Wollaston u. A. das meiste Eisenerz durch den Magnet aus, und entfernt durch Behandeln mit kalter verdünnter Salpetersalzsäure Gold, Quecksilber und etwas Eisen. Oder man digerirt das rohe Erz mehrere Tage bei 100° mit wiederholt erneuter conc. Salzsäure, so lange dieselbe sich braun färbt, wodurch man sehr viel Eisen, viel Mangan, wenig Blei, Kupfer, Quecksilber und Platin auszieht. Aus dem so gereinigten Erze entfernt man durch Schlämmen mit Wasser ein weißes Pulver, welches chromhaltige Titansäure ist. Gmelin. Das gereinigte und getrocknete Erz wird (wegen der sich entwickelnden giftigen Dämpfe von Ueberosmiumsäure) in einer Retorte mit 4 Th. Salpetersalzsäure (aus $^2/_3$ Salzsäure von 22° B. gegen $^1/_3$ Salpetersäure von 44° B.) zuerst gelinde, dann stärker erwärmt, Vauquelin; oder besser, man übergießt mit der Salzsäure und fügt in Antheilen die Salpetersäure hinzu. Berzelius. In der russischen Münze benutzt man zur Lösung Porcellanschalen mit durchlöcherten Deckeln, in England und Frankreich Porcellancylinder, deren Deckel zwei Röhren trägt; durch das eine Rohr wird die Säure eingegossen, durch das andere werden die Dämpfe abgeleitet. Das Platinerz wird auf durchlöcherten Tellern vertheilt, welche durch eine Porcellanaxe zusammengehalten werden. Deville u. Debray empfehlen zur Lösung Cylinder von Platiniridium (25 bis 30 Proc. Iridium haltend), welche, nach dem ersten Angriff der Säure wiederholt gehämmert, sich mit einer durch Salpetersalzsäure völlig unangreifbaren Legirung von Platin und Iridium (oder reinem Iridium, Quenessen) bekleiden. Diese Gefäße gestatten auch die Lösung unter 1 bis 2 m Wasserdruck vorzunehmen, was, wie Dullo (*J. pr. Chem.* 78, 389; *J. B.* 1859, 256) zeigte, die Auflösung sehr erleichtert. Zu letzterem Zweck trägt Descotils (*Mém. d'Arcueil*; *Gilb.* 27, 231) allmählich 1 Th. Erz in 4 Th. [2 bis 3 Th. Hess (*Petersb. Akad. Bull.* 6, 80; *J. B.* 1847 u. 1848, 453)] schmelzendes Zink, giebt starkes Windofenfeuer, zerstößt die grauweiße Legirung, zieht mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt in der Hitze, das Zink (und den größten Theil des Eisens, Hess) aus, behandelt dann mit Salpetersäure (welche Eisen, Kupfer, Zink und zuweilen Palladium aufnimmt, Hess), erhitzt mit

Vitriolöl, wäscht mit Wasser und löst erst jetzt in Salpetersalzsäure. — Nach dem Eindampfen zur Syrupdicke (um Palladiumchlorid zu reduciren) und dem Verdünnen hält der Salpetersalzsäureauszug Platin und Iridium als Chloride, Palladium als Chlorür, Rhodium als Chlorid, Rh^2Cl^6. Das Destillat hält etwas Ueberosmiumsäure, Laugier (*Ann. Chim.* 89, 191). Der unlösliche Rückstand hält (außer Sand, Chromeisen, Titaneisen, Zirkon u. s. w.) das s. g. Osmiumiridium (hauptsächlich Iridium und Osmium, dann auch Rhodium, Ruthenium, Spuren von Platin, kleine Mengen von Eisen und Kupfer haltend) und nach Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 467) noch eine andere, durch Salpetersalzsäure kaum angreifbare, in schmelzendem Blei aber lösliche Legirung von Iridium, bis 7 Proc. Platin, Rhodium und vielleicht Palladium. Aus dem Salpetersalzsäureauszug wird das Platin in einer der folgenden Weisen abgeschieden:

1. Aus dem möglichst säurefreien Auszuge wird das Palladium durch Quecksilbercyanid als Cyanür geschieden, aus dem eingeengten Filtrat das Platin als Ammoniumplatinchlorid, während Rhodium und der größte Theil des Iridiums in der Mutterlauge bleiben. Wollaston. Berzelius empfiehlt zuvor etwas Salpetersäure zuzufügen, damit sich dem Niederschlage kein Iridium beimische. Auch zieht Er Fällung mit Chlorkalium vor und wäscht dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung, bis das Filtrat durch Ferrocyankaliumlösung nicht mehr gebläut wird. Cloud (*Schw.* 43, 316; *Gilb.* 72, 253) fällt durch siedend gesättigte Salmiaklösung und filtrirt schnell, bevor sich andere Doppelsalze abscheiden. Der Niederschlag erscheint um so röthlicher, je mehr Iridium er hält. Beim Glühen liefert er einen etwas Iridium haltenden Platinschwamm, für technische Zwecke dem reinen vorzuziehen. Aus dem Filtrat von Platinsalmiak schlägt Eisen, Vauquelin, oder Zink, Wollaston (vor Anwendung des Zinks warnt Claus), oder Kupfer, Schneider (s. u.), alle edlen Metalle als schwarzes Pulver nieder. — 2. Man versetzt den Salpetersalzsäureauszug im Dunkeln oder bei Kerzenlicht mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit fast neutral geworden ist, setzt dann viel überschüssiges Kalkwasser hinzu, filtrirt schnell und wäscht mit kaltem Kalkwasser. Hierbei werden nach Herschel die übrigen Metalloxyde gefällt, das Platinoxyd bei Lichtabschluß nicht. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, und an einem warmen Orte daraus das Platin als Platinmohr durch Zink abgeschieden. Döbereiner und Fr. Weiss (*Ann. Pharm.* 14, 17 u. 251). Aber mit den übrigen Metallen wird auch ein Antheil Platin gefällt, selbst wenn die Lösung noch sauer ist und in ganz finsterem Raum gearbeitet wird. Diese Platinmenge steigt mit der gefällten Eisenoxydmenge. Auch werden die übrigen Platinmetalle vom Kalk keineswegs vollständig gefällt, jedoch erhält man reinen Platinsalmiak, weil Iridiumchlorid, zuvor mit Alkali bis zur basischen Reaction behandelt, nicht mehr durch Salmiak gefällt wird. Claus (*J. pr. Chem.* 32, 479). Auch nach Schneider (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 261; *J. B.* 1867, 314) wird durch Kalk nur das Palladium und theilweise auch das Platin als Oxyd gefällt, die anderen Platinmetallchloride werden dagegen, und zwar sehr unvollständig, zu niederen, durch Salmiak nicht mehr fällbaren Chloriden reducirt, weßhalb auch das in der Petersburger Münze theilweise nach diesem Verfahren [aber wie es scheint, ohne Fällung im Dunkeln, S. M. J., vergl. (3)] dargestellte Platin zwar palladiumfrei ist, aber 17,8 Proc. fremde Platinmetalle enthält. — 3. In der russischen Münze verdünnt man die gemischten, gewöhnlich 50 bis 55° B. zeigenden Salpetersalzsäureauszüge mit Calciumplatinchlorid haltendem Wasser der früheren Operationen bis auf 35° B. und neutralisirt nicht

ganz vollständig mit Kalkmilch. Der Niederschlag hält das Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer, einen Theil des Palladiums und etwas Platin als Oxydhydrate, das Filtrat einen Theil des Palladiums nebst Spuren von anderen Platinmetallen, hauptsächlich aber Calciumplatinchlorid. Diese Flüssigkeit wird zum halben Volum in Porcellangefäßen, dann in Platingefäßen zur Trockne eingedampft. Hierauf wird die rückbleibende Masse zerschlagen, in Muffeln bis zur Zersetzung des Calciumplatinchlorids geglüht, gepulvert, mit kaltem Wasser und mit wenig Salzsäure gewaschen, in hydraulischen Pressen gepreßt, geglüht und gehämmert. Der so dargestellte Schwamm hält nach SCHNEIDER: 81,0 Proc. Pt, 17,9 rhodiumhaltiges Ir, 0,44 Fe, 0,47 Sand und Tiegelmasse. — Man behandelt den Kalkniederschlag mit Schwefelsäure und fällt aus dem Filtrat das Platin durch Salmiak. Aus dem Filtrat des Platinsalmiaks wird durch Eisen ein Niederschlag von Kupfer, Palladium, Rhodium, Iridium und wenig Platin geschieden. Diesem entzieht man durch verdünnte Schwefelsäure bei Luftzutritt etwas Kupfer und Eisen, dann durch Salpetersalzsäure etwas Iridium und Platin. CLAUS (*J. pr. Chem.* 32, 479). LISSENKO (bei DEVILLE u. DEBRAY). Das Platin wird so vollständiger als nach (1), aber weniger rein erhalten. Russische Platinrubel hielten: 97 Proc. Pt, 1,2 Ir, 0,25 Pd, 0,5 Rh, 0,4 Cu, 1,55 Fe. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 5; *J. B.* 1861, 887). SCHNEIDER fand in einer russischen Platinmünze: 93,84 Proc. Pt, 0,42 Pd, 4,21 Ir mit Rh, 1,26 Fe, 0,45 Cu. In einem [wohl mit Schwefelsäure behandelten] Kalkniederschlage fand SCHEITZ (bei SCHNEIDER): 43,09 Proc. $Ca.O^2.SO^2$, 3,24 CaO, 0,89 MgO, 21,42 Fe^2O^3, 7,14 Fe^2Cl^6, 1,41 Cr^2O^3, 0,79 Al^2O^3, 0,59 SiO^2, 9,58 CuO, 3,86 PtO^2, 1,95 PdO^2, 6,04 H^2O u. CO^2 (Verlust). — 4. Man verdampft den salpetersalzsauren Auszug zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, wobei fast alles Gold metallisch zurückbleibt, versetzt, um Palladium als Cyanür abzuscheiden, mit Quecksilbercyanid, um Eisen zu fällen mit nicht überschüssigem kalifreiem kohlens. Natron, decantirt vom Eisenniederschlage, macht mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch und setzt die Lösung einige Zeit bei 50 bis 60° der Luft aus, wobei sich das Iridium als grüner Niederschlag absetzt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Salmiak gefällt. Der durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene Schwamm wird wieder mit Salpetersalzsäure ausgezogen und die Lösung mit Salmiak gefällt. Letzterer Niederschlag liefert völlig reines Platin. DESCOTILS (*Mém. d'Arcueil*; *Gilb.* 27, 231). Aehnlich verfährt SCHNEIDER (*a. o. a. O.*), indem Er den durch Erhitzen von Salpetersäure befreiten Salpetersalzsäureauszug des Erzes mit sehr überschüssiger kalifreier Natronlauge zum Sieden erhitzt, wobei die Chloride der übrigen Platinmetalle weit schneller als Platinchlorid zu niederen, durch Salmiak nicht fällbaren Chloriden reducirt werden, unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatron. [Schon CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 144) machte auf diese Wirkung des Natrons aufmerksam. Nach Ihm reißt aber der Eisen- und Kupferniederschlag erhebliche Mengen Platinoxyd mit nieder.] Das Chlornatron wird durch Weingeist zerstört, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und aus der, wenn nöthig, filtrirten Lösung durch heiß gesättigte Salmiaklösung reiner Platinsalmiak geschieden. Die gelöst bleibenden Metalle werden durch Kupferblech bei Siedhitze ausgefällt und durch heiße Salpetersäure vom Palladium befreit. Der noch platinhaltige Rückstand wird bei der nächsten Operation dem Platinerz hinzugefügt. — 5. Man verdampft den Salpetersalzsäureauszug bei 100° zur Trockne, erhitzt längere Zeit auf 140 bis 150°, um das Iridiumchlorid in Chlorürchlorid, Ir^2Cl^6, zu verwandeln, löst in Wasser mit etwas Salzsäure, läßt die Lösung einige Tage in directem Sonnenlicht stehen, CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 143), fällt mit conc. Salmiaklösung, glüht den Niederschlag und zieht

den Schwamm durch Salpetersalzsäure, welche überschüssige Salpetersäure hält, aus. Hierbei löst sich nur das Platin, das Iridium bleibt zurück. Die Mutterlauge vom Platiniridiumsalmiak sammt dem Waschwasser wird in der Hitze mit Chlor behandelt, bis sie durch Iridiumchlorid braungefärbt erscheint, bei 100° zur Trockne verdampft und mit Weingeist von 80° T. behandelt, welcher alles Eisen- und Kupferchlorid auszieht. Hierauf digerirt man mit verdünnter Salmiaklösung, welche alles Rhodium und Palladium auszieht, erhitzt den aus Platin- und Iridiumsalmiak bestehenden Rückstand mit Wasser zum Sieden, versetzt mit so viel Schwefelwasserstoffwasser, wie nöthig um das Iridiumchlorid zu Chlorürchlorid zu reduciren, und trennt in der stark eingedampften, jedoch nicht filtrirten Flüssigkeit durch conc. Salmiaklösung Platin vom Iridium wie oben. Claus (*Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle,* Dorpat 1854, 55; *J. B.* 1855, 814). — 6. Man verdampft den Salpetersalzsäureauszug bis zur anfangenden Zersetzung der Masse, erhitzt diese im verschlossenen Tiegel von Thon oder Platin (mit einem Röhrenansatz zum Auffangen fortgerissener Theile) bis zur Rothgluth und reinigt das reducirte dichte, glänzende Platinpulver von allen begleitenden Metallen, welche bei dieser Temp. als Oxyde zurückbleiben, durch einfaches Schlämmen mit Wasser. Das rückständige Platin wird am besten geschmolzen (s. u.). Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 74).

b. *Auf trocknem Wege.* — 1. Metallisches Platin, indeß auch andere Platinmetalle haltend, stellte schon vor Wollaston Jannetty (*Wurtz, Dictionn.* 2, 1036) dar, durch wiederholtes Einschmelzen des Erzes mit 2 Th. arseniger Säure und 2/3 Th. kohlens. Kali, wobei Eisen und Kupfer oxydirt werden, das Platin mit dem Arsen einen schmelzbaren Regulus giebt, der in dünne Platten gegossen, geglüht und gehämmert wurde. — 2. Man wäscht das mechanisch gereinigte Erz mit schwacher Salzsäure, schmelzt mit 4 Th. Blei, granulirt die geschmolzene Masse, mengt mit dem gleichen Gewicht Schwefel und schüttet das Gemenge in einen weißglühenden hessischen Tiegel. Nach 10 Minuten langem Rothglühen findet sich unter der Schlacke ein glänzender Regulus von Platinblei mit Schwefel, welcher durch Schmelzen mit etwas Blei vom Schwefel befreit, zum Weißglühen gebracht und gehämmert wird, wodurch das Blei herausgepreßt wird. Das so gewonnene Platin ist hämmerbar, streckbar und von 22,6 spec. Gew. Ridolfi (*Ann. Phil. Jan.* 1819, 70; *Schw.* 24, 439). — 3. Man schmelzt in einem Tiegel einige k Platinerz mit ihrem Gewicht Bleiglanz und etwas Glas oder besser mit einem Gemenge von Glas und Borax bei Silberschmelzhitze unter Umrühren mit einem eisernen Stabe. Das Eisen des Erzes, so wie das des Stabes reducirt Blei, welches das Platin, nicht aber das Osmiumiridium löst. (Bei directem Zusammenschmelzen mit Blei würde das Eisen des Erzes die Bildung des Bleiplatins in hohem Grade erschweren.) Bei verstärkter Hitze giebt man hierauf Bleiglätte in den Tiegel, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, läßt langsam erkalten, isolirt den Regulus, sägt das untere Zehntel ab, welches das Osmiumiridium einschließt und bei der nächsten Operation mit hinzu gegeben wird, und entfernt jetzt durch langes Cupelliren bei hoher Temp. fast alles Blei. Hierbei wendet man zuerst einen gewöhnlichen Cupellirofen, dann wenn das noch bleihaltige Platin zur blumenkohlähnlichen festen Masse geworden, ein Knallgasgebläse mit sehr überschüssigem Sauerstoff an, bis theilweise Schmelzung erfolgt ist, schließlich affinirt man im Kalkofen vor dem Gas-Sauerstoffgebläse, wobei sich Rauch von Bleioxyd und fast unmerklicher Osmiumgeruch entwickeln. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 485; *J. B.* 1859, 252). Für die Arbeit im Großen ist nahezu dasselbe Verfahren anwendbar, doch empfehlen Deville u. De-

BRAY später (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 5; *J. B.* 1861, 881) folgende Modificationen. Das Gemenge des Erzes mit 1 Th. Bleiglanz und 1 Th. Blei wird zwischen zwei Schichten von je 1/2 Th. Bleiglanz zuletzt bei Goldschmelzhitze in einem Reverbirofen, dessen Sohle mit Knochenasche ausgefüttert ist und der etwa 30 k Erz faßt, eingeschmolzen und der Schwefel durch Einblasen von Luft entfernt. Hierbei erhält man völliggeschmolzenes Platinblei, darüber eine Schicht von geschmolzenem Bleioxyd, in welchem Abstriche von Eisen- und Kupferoxyd schwimmen. Nach Entfernung des Bleioxyds und des Abstrichs wird das Metall mit oxydirten eisernen Löffeln ausgeschöpft und zunächst auf einem mit Beinasche ausgefütterten Treibheerde im Flammofen abgetrieben. So hält es noch etwa 22 Proc. Blei. Röstet man dieses Platinblei in kleinen tiefen Capellen, welche in Muffeln stehen, bis zum Schmelzen, so entstehen blumenkohlartige Warzen eines nur 5 Proc. Blei haltenden Platins, deren Oberfläche häufig mit schwarzem krystallischem Rhodiumoxydul, RhO, und Iridiumbleioxyd, PbO, IrO^2, bedeckt ist. Röstet man in flachen Capellen, die gleichfalls in Muffeln stehen, und steigert die Hitze nicht bis zum Schmelzen des Platinbleis, so wird glänzendes Platin mit etwa 8 Proc. Blei gewonnen, aber Iridium und Rhodium scheiden sich weniger gut ab. Röstet man endlich auf der Sohle eines mit trocknem Holz gespeisten Reverbirofens, oder in Capellen, die auf dieser Sohle stehen, so wird das Blei besonders schnell entfernt. Jedenfalls wird das geröstete Platin im Kalkofen (s. u.) einer affinirenden Schmelzung unterworfen, wobei man zweckmäßig, noch bevor die Flamme ihre grüne Färbung verloren hat, den Ofen wechselt, und den ersten Ofen noch heiß zum Affiniren neuer Mengen gerösteten Erzes benutzt. Ueber weitere Details s. d. Orig. — 4. Man schmelzt das Platinerz im Kalkofen vor dem Gas-Sauerstoffgebläse mit Zusatz von 2 bis 5 Proc. Kalk, welcher sich mit dem Eisenoxyd verbindet und dadurch auf den Ofen schonend wirkt. Das geschmolzene Metall wird durch Eingießen in eine 1 m hohe Wasserschicht granulirt oder in schmale Formen von Gaskohle gegossen. Platinerz vom Ural liefert so ein Metall, das 91,5 Proc. Pt, 6,9 Ir, 0,4 Rh, 0,8 Cu, 0,5 Fe hielt. Gewöhnlich muß das Metall noch 1 oder 2 Mal gefeint werden, s. besonders DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 64). Der größere Theil des Kupfers, Palladiums und Osmiums wird verflüchtigt, das Eisen geht in die Schlacke und man erhält eine technisch sehr werthvolle Legirung von Platin mit 3 bis 8 Proc. Iridium und 0,5 bis 3 Proc. Rhodium, welche Verhältnisse durch Auswahl der Erze regulirt werden können. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 489). — 5. Wird das nach (3) gewonnene, außer 22 Proc. Blei noch Iridium und Rhodium haltende Platinblei bei sehr hoher Temp. cupellirt, so lassen sich Rhodiumoxydul und Iridiumbleioxyd durch Abschlämmen entfernen. Dieses Verfahren, welches DEVILLE u. DEBRAY jedoch nicht in größerem Maßstabe geprüft haben, soll chemisch reines Platin liefern.

B. *Aus Abfällen* (*von A, b, 3, 4, 5*). — a. Die platinreicheren Abfälle werden mit soviel Bleiglätte, daß die entstehende Legirung wenigstens 3 Th. Blei auf 1 Platin hält, dann mit Sand und Kohle in einem Tiegel eingeschmolzen, dessen Boden durchlöchert ist, und welcher in einem andern gleichgroßen steht. In letzteren fließen die Reactionsproducte; die Legirung sammelt sich am Boden, die Schlacke fließt allmählich ab. — b. Die platinärmeren Abfälle werden mit 1 Th. Glas, wenig Kalk und Flußspath in einem kleinen Schachtofen der Goldaffiniranstalten eingeschmolzen. Hierbei erhält man platinhaltiges Blei und Roheisen, 21,6 Proc. Platin haltend; letzteres ergiebt beim Zusammenschmelzen mit 6 1/2 Th. Bleiglätte und 1 1/2 Th. Sand in dem unter a beschriebenen Apparate Platinblei und eine Eisenoxydulsilicatschlacke. DEVILLE u. DEBRAY.

Reinigung. Einige obiger Darstellungsweisen liefern reines Platin, so besonders A, a, (4) (5), (6); A, b, (5). Gewöhnlich hält das Platin Iridium, von welchem es auf folgende Weise getrennt werden kann:

1. Man erhitzt das nach A, a, (1) erhaltene iridiumhaltige Kaliumplatinchlorid, nachdem es mit 2 Th. kohlens. Kali innig gemengt ist, allmählich bis zu anfangendem Schmelzen, zieht mit Wasser, dann mit schwacher Salzsäure aus, wäscht den Rückstand von Platin und Iridiumoxydoxydul mit Wasser, trocknet und zieht das meiste Platin durch schwach erwärmte Salpetersalzsäure aus. Der Rückstand wird mit conc. Salpetersalzsäure, die etwas Kochsalz hält, um Reduction des Platinchlorids in Chlorür zu verhindern, zur Trockne verdampft, die Masse nacheinander mit Wasser, schwacher Kochsalzlösung und mit schwacher Salmiaklösung ausgezogen, der auch Iridium haltende Auszug mit Chlorkalium gefällt und wie vorher behandelt. Die reinen Platinlösungen werden mit Salmiaklösung gefällt. Der Platinsalmiak liefert bei allmählichem Erhitzen bis zum gelinden Glühen reines Platin. Bei zu raschem Erhitzen verflüchtigt sich etwas Chlorplatin. Berzelius (*Lehrb.*). — 2. Man vermischt die iridiumhaltige Platinlösung mit 1 Th. Schwefelsäure auf 3 Th. Platin, raucht bis zur Trockne ab, löst die gelbbraune Masse in Wasser, filtrirt und fällt mit Salmiak. Die Schwefelsäure verwandelt das Iridiumchlorid, aber nur einen kleinen Theil des Platinchlorids in schwefels. Salz, welches nicht durch Salmiak gefällt wird. Claus (*J. pr. Chem.* 32, 479). — 3. Der iridiumhaltige Platinschwamm giebt an Salpetersalzsäure, die mit 4 bis 5 Th. Wasser verdünnt ist, bei 40 bis 50° nur Platin ab. — 4. Vertheilt man ein Gemisch von Platinoxyd- und Iridiumoxydhydrat in einer Lösung von schwefligsaurem oder gesättigt-kohlens. Kali, sättigt mit schwefliger Säure und kocht unter Ersatz des Wassers bis die schweflige Säure ausgetrieben ist, so hält der Niederschlag alles Iridium als schwefligsaures Iridiumoxyd, das nach dem Waschen und Trocknen beim Glühen Iridium mit etwas Iridiumoxyd liefert; das Filtrat hält alles Platin, durch Abdampfen und Glühen zu gewinnen. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 139, 164; *J. B.* 1866, 271). — 5. Man übergießt das feingepulverte Gemisch von Kaliumplatin- u. Kaliumiridiumchlorid mit 3 Maß siedendem Wasser, dann mit verdünntem salpetrigs. Kali bis zur grünen Färbung, indem man von Zeit zu Zeit mit kohlens. Kali neutralisirt. Hierbei geht das Iridium als $6KCl,Jr^2Cl^6$ in Lösung, während das Kaliumplatinchlorid unverändert, jedoch nicht ganz iridiumfrei zurückbleibt, weßhalb die Behandlung mit salpetrigs. Kali wiederholt wird, bis das Wasser sich nicht mehr grün färbt. S. weitere Angaben bei Iridium. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 34, 341; *J. B.* 1863, 290). — 6. Man versetzt den iridiumhaltenden Platinsalmiak mit so viel Wasser, daß alles Iridiumsalz gelöst werden kann, dann mit krystallisirter Oxalsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, kocht 2 bis 3 Minuten lang, sättigt halb mit Salmiak und läßt erkalten, wobei der Platinsalmiak ungelöst bleibt. Auch hierbei bleibt das Iridiumchlorid, zu Chlorürchlorid reducirt, in der Lösung. S. weiteres bei Iridium. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 81; *J. B.* 1864, 290). — 7. Man erhitzt den Platiniridiumsalmiak mit wenig Wasser und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Mit dem abgeschiedenen Schwefel fällt Schwefelplatin nieder; Schwefeliridium wird nur bei sehr überschüssigem Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, welcher auch iridiumfreien Platinsalmiak hält, liefert beim Glühen Platin, doch bleibt noch viel Platin in Lösung, welches man gewinnt durch starkes Einengen und Auflösen von Salmiak in der erkälteten Lösung.

Claus (*Ann. Pharm.* 107, 141). — 8. Man übergießt den Platiniridiumsalmiak mit Wasser und leitet schweflige Säure ein, wo sich das Iridiumsalz mit olivengrüner Farbe als Oxydoxydulsalz auflöst, während reiner, in schwefliger Säure sehr schwerlöslicher Platinsalmiak zurückbleibt. Claus (*J. pr. Chem.* 42, 351, 363. — *Ann. Pharm.* 107, 134). — 9. Wird fein zerriebener Platiniridiumsalmiak mit allmählich zugesetzter, nicht überschüssiger Cyankaliumlösung gelinde digerirt, bis der Rückstand gleichmäßig hell gelbbraun geworden, so erhält man durch Umkrystallisiren des ungelösten Antheils aus heißem Wasser reines Ammoniumkaliumplatinchlorid. Wöhler u. Muckle (*Ann. Pharm.* 104, 368; *J. B.* 1857, 262). Auch hier reducirt das Cyankalium vorzugsweise das Iridiumchlorid, weit langsamer das Platinchlorid. Claus. — Die letzteren 3 Weisen eignen sich besonders, um wenig Platin von viel Iridium zu trennen. Claus.

Schmiedbarmachung des Platins. — Das beim Glühen des Platinsalmiaks und ähnlicher Verbindungen zurückbleibende Platin erscheint als mattgraue weiche schwammige Masse. Um diesen Platinschwamm in zusammenhängendes Platin zu verwandeln, muß er entweder geschmolzen oder zusammengeschweißt werden.

a. *Schweißen.* — 1. Der anzuwendende Platinsalmiak muß möglichst frei von Iridiumsalmiak sein. Man wäscht ihn mit kaltem Wasser, preßt stark aus und erhitzt im Graphittiegel nicht stärker, als zur Verjagung des Salmiaks erforderlich ist, damit der Platinschwamm in einem möglichst lockeren Zustande zurückbleibe. Man reibt ihn zwischen den Händen auf die sanfteste Art zu Pulver, beutelt durch Leinwand, zerreibt die darin bleibenden gröberen Theile in einer hölzernen Schale mit hölzernem Pistill, und nicht mit einem härteren Körper, durch welchen das Platin Metallglanz erhalten und dann nicht mehr so gut zusammenschweißen würde. Zuletzt reibt man mit Wasser und trennt durch Schlämmen die feineren Theile von den gröberen. Endlich wird sämmtliches feinere Pulver mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gemengt und in einem Messingcylinder gepreßt. Dieser ist $6^3/_4$ Zoll hoch, hat oben 1,12 Zoll im Durchmesser, und unten 1,23 Zoll; sein unteres weiteres Ende ist durch einen Stahlstöpsel, welcher $^1/_4$ Zoll hineingeht und mit Fließpapier umwickelt ist, wodurch das Ablaufen des Wassers begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Cylinders mit Speck aus, stellt denselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, füllt ihn selbst mit Wasser und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Fließpapier, dann eine Scheibe Wollenzeug, und preßt dann mittelst einer hölzernen Keule mit der Hand einen Theil des Wassers aus. Hierauf legt man noch eine Kupferscheibe auf, welche es möglich macht, den Cylinder in horizontaler Lage in eine sehr kräftige Hebelpresse zu bringen, in welcher ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt. Nach dem Pressen wird der Stahlstöpsel, welcher das untere Ende des Cylinders schließt, und hierauf der festgewordene Platinkuchen selbst aus dem Cylinder herausgenommen. Durch Rothglühen verjagt man das übrige Wasser nebst dem Fett und ertheilt dem Kuchen größere Festigkeit. Hierauf setzt man ihn in einen sehr stark ziehenden, mit Koks gespeisten, Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert wird. Hierbei liegt der Kuchen auf einer mit reinem Quarzsand bestreuten strengflüssigen Thonplatte, welche sich $2^1/_2$ Zoll hoch über dem Rost befindet, und auf welche ein cylindrischer Topf so gestülpt ist, daß er das Platin nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis, und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andere. Biegt er sich hierbei, so darf man ihn durchaus nicht von der Seite hämmern, wodurch er zerbrechen würde, sondern man muß ihn durch wohleingerichtete Schläge auf die Enden wieder gerade machen. Nachdem so der Kuchen hinreichend verdichtet ist, läßt er sich, wie jedes andere ductile Metall, durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Platin im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem feuchten Gemenge von gleichen Maßtheilen Borax und Weinsteinsalz, und glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, welche mit einem irdenen Topfe überstülpt ist, und taucht es noch heiß in verdünnte Schwefelsäure, welche in wenig Stunden den Fluß auflöst.

— Spec. Gew. des Kuchens (mit seinen Zwischenräumen) nach dem Pressen ungefähr 10,0; nach dem heftigeren Glühen 17,0 bis 17,7; nach dem Schmieden 21,25, nach dem Ausziehen zu dickem Draht 21,4, zu höchst feinem Draht 21,5. Wollaston (*Phil. Trans.* 1829, 1; *Schw.* 57, 67; *Pogg.* 16, 158). — 2. *Russisches Verfahren.* — Man zerreibt den Platinschwamm trocken im Messingmörser mit einem Pistill von Messing, siebt das Pulver durch ein feines Sieb, füllt es trocken in einen gußeisernen Cylinder, preßt es mit einem Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt dann den Cylinder aus der Form, glüht ihn $1^1/_2$ Tage lang im Porcellanofen, wobei die Höhe um $^1/_3$ und der Durchmesser um $^3/_{16}$ abnimmt, und erhält so völlig schmiedbares Platin. Sobolewski (*Pogg.* 33, 99; *Ann. Pharm.* 13, 42). Vergl. Marshall (*Phil. Mag.* 11, 321). — 3. Man fällt die Lösung von 100 Th. Platin in Salpetersalzsäure durch die Lösung von 25 Th. Chlorkalium und 36 Th. Salmiak, trägt den gut getrockneten Niederschlag in kleinen Mengen, im Verhältniß als die Reduction erfolgt ist, in einen glühenden Platintiegel, glüht, nachdem Alles hineingebracht ist, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige Masse erst mit Salzsäure haltendem Wasser (um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu entfernen), dann mit kochendem reinen, bis alles Chlorkalium entfernt ist, erhitzt das aus feinen, weichen, leicht zusammenschweißenden Blättchen bestehende Platin bis zum Rothglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polirten gußeisernen Cylinder, der unten auf einem als Unterlage dienenden Holzblock befestigt ist, setzt einen gut passenden polirten Cylinder darauf, ertheilt diesem erst schwache, hierauf mittelst einer Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn wieder, und preßt ihn wieder im Cylinder. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; *J. pr. Chem.* 22, 22). — 4. Auch Platinfeile von alten Platingeräthen läßt sich, nachdem sie zuvor durch Kochen mit Salzsäure gereinigt, mit etwas Platinschwamm gemischt und stark gepreßt ist, zusammenschweißen. Bréant (*Wurtz, Dictionn.* 2, 1036).

b. *Schmelzen.* Man erhitzt das feinvertheilte Platin in einem Schmelzraum von gebranntem Kalk, welcher aus zwei über einander gelegten rectangulären, mit Eisenblech umgebenen Kalkplatten besteht, von denen die obere schwächer, die untere stärker ausgehöhlt ist. Die obere Platte hat eine (oder bei größeren Oefen mehrere) Durchbohrungen, in welche das Löthrohr von oben eingeführt wird; die untere trägt eine Furche, theils um den Verbrennungsproducten Ausgang zu verschaffen, theils um das geschmolzene Metall ausgießen zu können. Das eigens construirte (s. d. Orig.) Löthrohr wird mit Leuchtgas und unter einem Quecksilberdruck von 4 bis 10 cm stehendem Sauerstoff gespeist. Um das Platin gießen zu können, ist der Kalkofen auf einem drehbaren Gestell angebracht und für größere Platinmengen aus mehreren Kalkstücken gebildet, die durch Eisenblech zusammengehalten werden. Man gießt in Formen von Gaskohle, von Kalk oder Eisen, die mit Graphit eingerieben oder mit 1 mm dicken Platinplatten bedeckt sind. Das Schmelzen ist zugleich ein Feinen, indem verschiedene Verunreinigungen, wie Eisen, Kupfer, Silicium u. a. verschlackt, andere, wie Osmium, verflüchtigt werden. Zum Schmelzen von 1 k Platin sind je nach der Reinheit des Metalls 60 bis 100 l Sauerstoff erforderlich. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 385; 61, 5; *Compt. rend.* 54, 1139; *J. B.* 1859, 254; 1861, 890; 1862, 642). S. auch Eigenschaften des Platins.

Eigenschaften des Platins. Regulär. Das natürliche Platin zeigt selten ∞O∞ und O. Mallet (*Sill. Am. J.* [2] 20, 340; *J. B.* 1855, 420) beobachtete, daß geschmolzene Platinkügelchen nach Einwirkung von Salpetersalzsäure Flächen von O, ∞O∞ und von mO∞ zeigten; Köttig (*J. pr. Chem.* 71, 190; *J. B.* 1857, 271), sah Platin nach mehrstündigem Rothglühen mit Salpeter im Porcellantiegel sich in

mikroskopischen Oktaedern auf der Oberfläche der Schmelze, so wie am inneren Tiegelrande absetzen. Nach Nogués (*Compt. rend.* 47, 832; *J. B*, 1858, 209) werden 2 bis 3 mm dicke Platindrähte, die mehrere Tage in einer Flamme von Wasserstoff, das einige Proc. Kohlenoxyd und wenig Kohlensäure hält, glühen, oberflächlich und durch die ganze Masse deutlich krystallisch. Phipson (*Chem. News* 5, 144; *J. B.* 1862, 229) beobachtete auf der Oberfläche einer Platinplatte, die mehrere Monate mit Salpetersalzsäure mäßig erhitzt war, zahllose mikroskopische oktaedrische und tetraedrische Schüppchen; ähnliches beobachtete auch Noble (*Chem. News* 5, 168; *J. B.* 1862, 229). — Das durch Schmelzen gefeinte Platin ist so weich wie Kupfer, weißer wie gewöhnliches. Deville u. Debray. Von größerer Festigkeit als Gold, von geringerer als Kupfer. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 304; *J. B.* 1850, 78). Auch die absolute Festigkeit liegt zwischen der des Goldes und der des Kupfers. Karmarsch (*Mitth. hannover. Gewerbev.* 1859, 139; *Chem. Centr.* 1859, 723). Nach dem Gold und Silber das ductilste Metall; läßt sich zu besonders feinem Draht ausziehen. Für sich bis zu $^1/_{1940}$ Zoll Dicke, aber in die Mitte eines Silberdrahts eingeschlossen bis zu $^1/_{5000}$ und selbst bis zu $^1/_{30000}$ Zoll Dicke, nur daß in letzterem Falle der Draht in längeren Stücken nicht zusammenhängend ist. Wollaston (*Ann. Phil.* 1, 224; *Gilb.* 52, 284). Läßt sich auch zu sehr feinem Blattplatin schlagen, dem Blattgold ähnlich. Klingenstein (*Kastn. Arch.* 14, 162). Ein geringer Gehalt an Iridium vermehrt die Härte und vermindert die Ductilität. — Spec. Gew. des geschmolzenen (nicht gehärteten) Platins 21,15 Deville u. Debray. Spec. Gew. des gehämmerten 20,857 Clarke, 20,98 Borda, 21,061 Sickingen, 21,25 Faraday u. Stodart, Wollaston, 21,45 Berzelius, 21,74 Klaproth, 23,543 bei 17° Cloud; des durch Schweißen vereinigten und zu dickem Draht ausgezogenen 21,4, des zu sehr feinem Draht ausgezogenen 21,5; des durch das Sauerstoffgasgebläse geschmolzenen und zu Draht ausgezogenen 21,16 Wollaston. Das spec. Gew. zweier Platinkilogramme für 0° im Vacuum, verglichen mit dem spec. Gew. des Wassers von 4° im Vacuum bestimmte Schumacher (*dessen Jahrbücher* 1836, 237), zu 21,1878 und 21,212, Olufsen das des pariser Kilogr. der Regie (durch Messung und Wägung) zu 20,644, Marchand (*J. pr. Chem.* 33, 385, wo mehrere Angaben über das spec. Gew. des Platins gesammelt sind) das eines Normalpfundes zu 21,2668. — Läßt sich in der Weißglühhitze schweißen. Hierauf beruht Wollaston's Verfahren das Platin zu vereinigen (III, 1061) und das von Marx, beschädigte Platingeräthe wieder herzustellen (III, 1066). — Schmilzt für sich als äußerst dünner Draht schon in der Leuchtgasflamme, aber, obwohl es unter den Platinmetallen am leichtesten schmelzbar ist, Deville u. Debray, bei größeren Massen auch im heftigsten Essenfeuer nicht. Nach Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 623) schmilzt es hierbei unvollkommen, nach Aubel (*Dingl.* 165, 278) schmilzt es mit Leichtigkeit im Brennpunct der Gebläsedüsen eines Eisenhohofens. Nach Violette (*Ann. Chim. Phys.* [4] 28, 469) schmelzen 50 g Platin in einem Tiegel von Gaskohle, welcher in einem hessischen Tiegel steht, schon in dem Gaskohlenfeuer einer Esse, deren Schornstein 30 m hoch und 1,2 m weit ist. Bei diesen Versuchen bildete sich aller Wahrscheinlichkeit nach leichter schmelzbares Kohlenstoff- und Siliciumplatin. Vergl. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 199). Auch konnte Heraeus (*Dingl.* 167, 132) Platin von 0,5 mm Stärke durch das zum Platinschmelzen gebräuchliche Knallgasgebläse nicht zum Schmelzen bringen, wenn Er einerseits ein Gemisch von gleichen Vol. Sauerstoff und Luft und andererseits Leuchtgas, ersteres unter einem Druck von 6 bis 8 cm Quecksilber, anwandte. Deville schmolz Platin im Kalktiegel in einem Sefström'schen Ofen, in welchem kleine stark gebrannte Kokesstücke verbrannt wurden, mittelst eines guten Schmiedegebläses. — Im Sauerstoff-Leuchtgasgebläse (III, 1062) lassen sich große Massen Platin schmelzen und bis zum Verdampfen erhitzen, Deville u. Debray; das Schmelzen

gelingt auch in der durch Sauerstoff angefachten Weingeist- oder Ammoniakflamme, in dem Brennpuncte großer Brenngläser und im Kreise der Children'schen galvanischen Batterie. Schon 1836 schmolz HARE (*Sill. Am. J.* [2] 4, 39) 28 Unzen Platin auf einer Kalkunterlage vor dem Knallgasgebläse; REICH (*J. pr. Chem.* 33, 477) schmolz mittelst eines kleinen Kohlenoxyd-Sauerstoffgebläses unter dem gewöhnlichen Druck eines Gasometers 1,25 g Platin auf einer Unterlage von Magnesit. Schmelzpunct zwischen 1560 und 1580°, BECQUEREL (*Compt. rend.* 55, 826; *J. B.* 1862, 17), zwischen 1460 u. 1480°, BECQUEREL (*Compt. rend.* 57, 855; *J. B.* 1863, 25), gegen 2000°. H. DEVILLE. Größere, 500 bis 600 g betragende Mengen geschmolzenes Platin spratzen bei schnellem, nicht bei langsamem Erkalten, DEVILLE u. DEBRAY; auch kleinere Mengen spratzen bei 0,5 cm Sauerstoffdruck und entsprechend weiterer Ausströmungsöffnung. HERAEUS. — Röhren von geschmiedetem Platin und 2 mm dicke Röhren von gegossenem Platin sind für Wasserstoff bei Glühhitze durchdringbar, DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* 56, 977; *J. B.* 1863, 23), und zwar stärker als Kautschukmembranen bei gewöhnlicher Temperatur, GRAHAM. S. I, 2, 38. Dagegen durchdringen Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Aethylen, so wie Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak das glühende Platin nicht, die letzteren beiden werden bei dieser Temp. zersetzt, so daß in Folge davon Wasserstoff diffundirt. Für Stickstoff scheint das Platin bei Gegenwart von Wasserstoff in geringem Grade durchdringbar zu sein. — Platin absorbirt Wasserstoff bei Rothgluth und hält denselben bei gewöhnlicher Temp. gebunden, aber verliert ihn beim Glühen im Vacuum. (I, 2, 39). Dabei verändert es sein Aussehen nicht, aber nach dem Austreiben des Wasserstoffs erscheint es weiß und mit Bläschen bedeckt. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 401, 503; *J. B.* 1866, 48). — Als negativer Pol bei der Elektrolyse des Wassers angewandt, nimmt es ebenfalls Wasserstoff auf (bei einem Versuche 2,19 Vol.), wird dadurch polarisirt und giebt den Wasserstoff erst fast bei Rothgluth im Vacuum oder als + Pol in der Zersetzungszelle ab (I, 2, 39). Sauerstoff wird vom Platin nicht absorbirt. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 139). S. auch FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* (5) 1, 209. — *Compt. rend.* 78, 1257).

Das Platin hat für chemische Geräthschaften folgende Vorzüge vor anderen Metallen. — 1. Es widersteht gleich dem Golde und Silber der Oxydation an der Luft beim Glühen und ist dabei fester und strengflüssiger. — 2. Es wird weder von Schwefel noch von Quecksilber angegriffen. — 3. Es löst sich nicht in einfachen Säuren, so daß Salpetersäure und Vitriolöl darin gekocht werden können; auch in Salpetersalzsäure löst es sich viel langsamer als Gold. — Zur Schonung der Platingefäße ist Folgendes zu beachten: Sie werden angegriffen durch wässriges Chlor und Gemische von Salzsäure mit Salpetersäure oder Chromsäure, Selensäure und ihren Salzen, mit Braunstein und anderen Hyperoxyden. — Man darf darin kein Metall nahe bis zum Schmelzpunct erhitzen, sonst bildet es mit dem Platin eine schmelzbare Legirung und durchbohrt das Gefäß. Besonders leicht Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, und bei stärkerer Hitze auch Kupfer und Silber. — Eben so wirken die Oxyde dieser Metalle, auch die arsens. und antimons. Salze, wenn ein reducirender Körper vorhanden ist, wie Kohle oder Kohlenoxyd, besonders beim Weißglühen, in welchem Falle auch Nickel-, Kobalt- und Kupferoxyd schaden können. — Beim Schmelzen der Phosphorsäure und phosphors. Salze in Platin ist dieselbe Gefahr, sofern beim Einwirken von Kohle leichtflüssiges Phosphorplatin entsteht. — Beim Schmelzen eines Schwefelalkalimetalls oder eines Cyanalkalimetalls in

Platin wird viel davon aufgenommen. — Beim Glühen der Platintiegel im freien Kohlenfeuer tritt aus der Kohlenasche reducirtes Silicium in den Tiegel und macht ihn spröde und zum Reißen geneigt. — Beim Glühen von Kalihydrat oder Salpeter in Platin oxydirt sich dieses langsam, aber doch schneller als Silber oder Gold, unter Bildung von Platinoxydkali; eben so beim Natron und noch mehr bei Lithionhydrat. S. dieses. — In reinen Platingefäßen darf man, bei Abhaltung reducirender Stoffe, Phosphorsäure schmelzen; erst nach mehr als 1000 Schmelzungen werden sie spröde. Halten sie aber Arsen, wie dieses bei der Darstellung nach dem Jannetty'schen Verfahren der Fall ist, dann werden sie zwar nicht durch die aus Beinasche durch Schwefelsäure, aber durch die aus Phosphor durch Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure angegriffen. Sie laufen zuerst blau an, und werden zerfressen bis zur Durchlöcherung. Hierbei färbt sich die schmelzende Phosphorsäure gelb, bedeckt sich mit einem metallglänzenden Schaum, der dann unter brauner Färbung der Säure verschwindet; aus der in Wasser gelösten Säure fällt Schwefelwasserstoff Schwefelplatin mit Schwefelarsen. Stieren (*Repert.* 39, 1). — Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* 1, 292) nahmen wahr, daß Platintiegel beim Schmelzen von Schwefelsäure haltender Borsäure darin schnell durchlöchert wurden. Wahrscheinlich hielten auch ihre Tiegel Arsen. Wenigstens hat Gmelin diese Schmelzung häufig ohne Beschädigung der Tiegel vorgenommen. — Um Platingefäße zu prüfen, koche man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünnter Salpetersäure, und untersuche, ob und was diese Säuren daraus aufnehmen. Stieren.

Um Platintiegel zu reinigen, glüht man sie mit einem Brei von Borax und kohlens. Kali bis zum Schmelzen des Flusses und läßt sie einige Stunden unter verdünnter Schwefelsäure, welche den Fluß löst. Wollaston. — Oder man setzt die zu reinigenden Tiegel in einander, den kleineren in den größeren, bringt in jeden etwas halbgesättigt-schwefels. Kali, erhitzt, so daß die geschmolzene Masse die Tiegel innen und außen umgiebt, und wäscht mit Wasser. Gmelin. Eisen, welches sich im Platin des Handels regelmäßig findet, entfernt man durch Rothglühen im Salmiakdampfe, so lange sich der Salmiak noch gelb färbt, wobei das Platin matt und viel weißer wird. Das Platingefäß muß dann mit Hülfe eines Opals auf der Drehbank wieder polirt werden. Stas. Oder man entfernt Eisen und andere Verunreinigungen, welche sich weder durch Salzsäure noch durch halbgesättigt-schwefelsaures Kali ausziehen lassen, durch Ammoniummagnesiumchlorid, welches man in dem Tiegel bis zum Verjagen des Salmiaks und hierauf noch eine Stunde lang zum heftigsten Glühen erhitzt. Sonstadt (*Chem. News* 13, 145; *J. B.* 1866, 267). — Beim Glühen über einer rußenden oder doch mit nur ungenügender Luft vermischten Flamme bedeckt sich Platin oberflächlich mit Kohlenplatin, welches in den luftreicheren Theilen der Flamme wieder verbrennt und die Oberfläche des Platins matt und aufgelockert zurückläßt. Diese vorübergehende Bildung von Kohlenstoffplatin veranlaßt, insofern es selbst oder das bei seiner Verbrennung übrigbleibende lockere Platin durch die Flamme fortgerissen wird, den Gewichtsverlust der Platintiegel beim Glühen, welcher daher nicht, wie Wittstein (*Pharm. Viertelj.* 15, 14; *J. B.* 1866, 267) u. A. annehmen, einem Osmiumgehalt des Platins zuzuschreiben ist. Siehe Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl., 3, 240), Stolba (*Polyt. Notizbl.* 25, 365; *J. B.* 1870, 923). Scheuern mit rundkörnigem Seesand stellt die Politur und dichte Oberfläche wieder her. Berzelius. O. L. Erdmann (*J. pr. Chem.* 79, 118; *J. B.* 1860, 205).

Durchlöcherte und sonst beschädigte Platingefäße lassen sich durch Schweißen wieder herstellen. Hierzu ist frische Oberfläche, starke Glühhitze und angemessener Hammerschlag erforderlich. Man schabt die Oberfläche mit einer scharfen Feile blank und glatt, aber darf sie nicht poliren, da, wie schon Wollaston (*Pogg.* 16, 160) angab, polirte Flächen sich nicht mehr vollständig vereinigen. Auch dürfen keine Eisenflecke oder Rost auf die Fläche kommen, daher sie vorher nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden darf. Zur vollkommenen Schweißung gehört Weißglühhitze, doch fängt das Platin schon beim Rothglühen aneinander zu kleben an. Während man die Vereinigung durch den Hammerschlag bewirkt, müssen die Stücke wenigstens noch roth glühen. Der Schlag darf nur mäßig sein, nicht so stark, daß

das Metall dabei ausgedehnt wird. Ein kurzer, fester Schlag, so schnell als möglich nach dem Herausnehmen aus dem Feuer ertheilt, reicht meist hin. Kleinere Stücke erhitzt man vor dem Löthrohr oder der Gaslampe mit dagegen gehaltener Kohle, größere in der Esse. — Bei einem Risse am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech über den Riß, drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten mit Eisendraht, bringt ihn hieran mittelst einer Zange ins Feuer, hierauf, wenn er weißglüht, auf den Dorn, und ertheilt mit einem glatten breiten Hammer einen mäßigen Schlag. Ist die Schweißung nicht vollständig, so wiederholt man die Arbeit. — Hat ein Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahts hindurch, klopft ihn hier breit, zwickt ihn auf der anderen Seite mit der Zange ab und klopft ihn auch hier breit. Diese Niete, bis zum Weißglühen erhitzt, vereinigt sich völlig durch einen Hammerschlag. — Bei größeren Löchern schmiedet man ein passendes Stück Platinblech aus und befestigt es durch eine oder mehrere Nieten, für welche die Löcher vorgebohrt werden. Nach vollständigem Schweißen sieht man nichts mehr davon. Marx (*Schw.* 66, 159).

Ueber Platinüberzüge auf Glas s. Döbereiner (*Schw.* 54, 414. — *Kastn. Arch.* 9, 341); Lüdersdorff (*Dingl.* 105, 36; *J. B.* 1847 u. 1848, 1067); Dodé (*Bull. soc. chim.* 3, 398); Jouglet (*Das.* 13, 477); auf Metallen: Böttger (*Ann. Pharm.* 39, 175. — *Dieses Handb.* 4. Aufl. I, 443. — *Dingl.* 136, 464; *J. B.* 1855, 851. — *Jahrb. d. phys. Ver. zu Frankfurt* 1866 u. 1867, 65; *J. B.* 1867, 897); Bromeis (*Dingl.* 116, 283; *J. B.* 1850, 631); Roseleur u. Lanaux (*Polyt. Centralbl.* 1855, 57; *J. B.* 1855, 852), mit Bemerkungen von Böttger (*Dingl.* 138, 318).

Das Platin zeigt als Platinschwamm und als Platinmohr zwei verschiedene Zustände feiner Vertheilung. — a. *Platinschwamm* wird durch Glühen von Platinsalmiak erhalten, ist mattgrau, weich, porös, vom spec. Gew. des dichten Platins, um so dichter, je heftiger er geglüht wurde. Durch Streichen mit einem harten Körper wird er zu metallglänzenden Blättchen. Seine Wirkungen auf die mit Sauerstoff gemengten brennbaren Gase s. I, 2, 44 u. f. — b. *Platinmohr* oder *Platinschwarz*. — Diese Form des Platins mit ihren auffallenden Wirkungen auf Sauerstoff und brennbare Körper wurde von Ed. Davy entdeckt, von Liebig als fein vertheiltes Platin erkannt. — *Darstellung*. 1. Man entzieht den Legirungen des Platins mit Zink, Descotils, W. Döbereiner, mit Kupfer und Zink, Gmelin, mit Kalium, Berzelius, das zweite Metall durch Säuren, welche das Platin nicht angreifen, und reinigt das ungelöst bleibende schwarze Pulver hier wie bei anderer Darstellung durch Auskochen mit Salpetersäure, Kalilauge und Wasser. W. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 17; 17, 67). — 2. Man fällt das Platin aus seinen Lösungen durch Zink, Döbereiner, Liebig, Eisen, Brunner, oder durch ein Gemenge von Eisenvitriol mit Natronlauge. Hempel (*Ann. Pharm.* 107, 97; *J. B.* 1858, 190). Beim Fällen mit Zink muß die Lösung des Platinchlorids freie Salzsäure enthalten, aus neutraler Lösung fällt Zink das Platin in grauen zusammenhängenden Stücken. Liebig. Als Eisen dient das aus oxals. Eisenoxydul durch Glühen und Reduciren im Wasserstoffstrome bereitete. Brunner (*Dingl.* 150, 376; *J. B.* 1858, 209). — 3. Man fällt ein Gemenge von Platin- und Eisenchlorid durch Ammoniak, reducirt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in der Glühhitze durch Wasserstoff und zieht das Eisen durch Salzsäure aus. Berzelius. — 4. Man läßt feuchtes frisch gefälltes Schwefelplatin an der Luft sich oxydiren. W. Döbereiner (*Schw.* 54, 114). — 4. Man reducirt das Platin durch ameisens. Natron, Göbel, W. Döbereiner (*Pogg.* 28, 181), weins. Natron, Cooper (*Quart. J. of Sc.* 5, 120), bei Siedhitze durch weins. Ammoniak, Kali oder Kalk, R. Phillips (*Phil. Mag. J.* 2, 94), durch Weingeist, Davy, Zucker, Döbereiner, oder durch andere organische Verbindungen. Edm. Davy's (*Schw.* 31, 340) ursprüngliches Verfahren ist folgendes. Man kocht aus Platinchloridlösung gefälltes Schwefelplatin mit Salpetersäure und versetzt die Lösung mit gleichviel Weingeist, wo in der Kälte nach mehreren Tagen, beim Erhitzen sogleich Platinmohr niederfällt. Der Niederschlag entwickelt beim Erhitzen Untersalpetersäure, außer wenn er mit Kali und Wasser ausgekocht wurde. Liebig (*Pogg.* 17, 102). Auch kann man Platinchlorür mit Weingeist reduciren, Zeise (*Pogg.* 9, 632), Platinchlorür mit überschüssiger Kalilauge bis zur Lösung und hierauf heiß mit Weingeist ver-

setzen, Liebig, Kaliumplatinchlorid mit weingeistigem Kali dem Sonnenlichte aussetzen. W. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 2, 1). Salpetersäurefreies Platinchlorid zu 4 Th. mit 10 bis 12 Th. Sodakrystallen und 1 Th. Zucker erwärmt, liefert ebenfalls einen Wasserstoff entzündenden Platinmohr. W. Döbereiner. Andere Vorschriften Döbereiner's (*Schw.* 63, 476. — *Pogg.* 28, 181). — Der Platinmohr ist ein zartes abfärbendes mattschwarzes Pulver. Davy. Er ist geruchlos, körnig und rauh anzufühlen, von 15,78 bis 16,32 und 17,57 spec. Gew., erhält durch Drücken Metallglanz und weiße Farbe. Liebig. Der aus Platinoxydnatron durch Ameisensäure gefällte ist sehr feinblättrig. Döbereiner. — Hat man Platinmohr durch Auskochen mit Wasser völlig vom Weingeist befreit und im Vacuum neben Vitriolöl getrocknet, so erfolgt beim Zulassen von Luft so reichliche Absorption von Sauerstoff, daß er sich zum Glühen erhitzt. Liebig. Enthielt der Platinmohr Kohle oder kohlenstoffhaltige Verbindungen, so entwickelt er den so oder beim Trocknen absorbirten Sauerstoff beim Glühen als Kohlensäure. W. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 10). Nach Liebig dargestellter Platinmohr verliert beim Glühen in der Luft, im Sauerstoff oder Wasserstoff nicht an Gewicht und zeigt dabei kein Feuer. Andere Arten Platinmohr zeigen beim Erhitzen noch weit vor dem Glühen feuriges Zischen, so verpufft der aus Platinzink dargestellte zuweilen wie Schießpulver, der aus Platineisen nach Berzelius gewonnene zeigt das feurige Zischen in einem offenen, nicht in einem verschlossenen Gefäße bei schwachem Erhitzen. Durch Einwerfen von Kalium oder Natrium in weingeistiges Wasserstoffplatinchlorid dargestellter Platinmohr verpufft ebenfalls beim Erhitzen wie Schießpulver, aber hält eine Aethylverbindung, wie der beim Aufbewahren auftretende Geruch von Essigsäure zeigt. W. Knop (*Pharm. Centr.* 1852, 431). Durch reducirtes Eisen gefällter Platinmohr wird bei 200° plötzlich glühend und verdoppelt sein Volum. Brunner. — Der Platinmohr wirkt durch den von ihm absorbirten Sauerstoff oxydirend auf brennbare Gase und Dämpfe, wobei er sich bis zum Erglühen und bei Luftzutritt bis zur Entflammung der Gase erhitzen kann. Ist hierbei Luft oder Sauerstoff abgehalten, so hört diese Oxydation mit dem Verbrauch des vom Platinmohr absorbirten Sauerstoffs auf; auch hierbei kann der trockne Platinmohr im Wasserstoff zum Glühen kommen; bei Zutritt von Luft oder Sauerstoff wird wieder Sauerstoff aufgenommen, so daß die Verbrennung fortdauert. W. Döbereiner. S. das Verhalten gegen Wasserstoff (I, 2, 44), gegen Ameisensäure (IV, 231), Sumpfgas (IV, 215), Aethylen (IV, 524), Aether (IV, 533), Weingeist (IV, 556), Holzgeist (IV, 220), Cyan (IV, 306). — Je stärker und öfter der Platinmohr bei seiner Wirkung auf brennbare Gase zum Erglühen kommt, desto dichter wird er und desto mehr nähert er sich in Eigenschaften und Wirksamkeit dem Platinschwamm. Er verliert seine Wirksamkeit in Ammoniakgas und beim Befeuchten mit Salzsäure, erhält sie aber beim Befeuchten mit wässrigem Aetzkali oder kohlens. Natron und Trocknen wieder, wobei das Ammoniak entweicht. Auch durch Befeuchten mit Platinchloridlösung und Weingeist zugleich verliert der Platinmohr seine Wirksamkeit, die durch anhaltendes Waschen mit Wasser oder Befeuchten mit kohlens. Natron und Trocknen wieder hergestellt wird. Schwefelsäure und Salpetersäure schwächen die Wirksamkeit nicht. W. Döbereiner.

Platin ist *2- und 4-werthig.* — Atomgewicht = 198. Berzelius (*Lehrb.* 5. Aufl., 3, 1212) bestimmte den Gewichtsverlust des Kaliumplatinchlorids durch Glühen im Wasserstoffstrome und das nach dem Auswaschen der Masse zurückbleibende Platin. Aus dem Chlorverlust und dem Platin ergiebt sich Pt = 197,15 (Cl = 35,457; O = 16); aus dem Chlorverlust und dem Kaliumplatinchlorid ergiebt sich Pt = 198,16 (Cl = 35,457, K = 39,137); aus dem Chlorkaliumverlust und dem Platin ergiebt sich Pt = 197,19 (KCl = 74,594). Auch Andrews (*Chem. Gaz.* 1852, 379; *J. B.* 1852, 425) bestimmte das Verhältniß zwischen Chlor, Platin und Kaliumplatinchlorid in dem bei 105° im Vacuum getrockneten Kaliumplatinchlorid und fand [mit welchen Zahlen für Chlor und Kalium?] Pt = 197,86, 197,68, 198,12. Aeltere Bestimmungen nach unvollkommenen Methoden sind von Berzelius, Vauquelin und E. Davy ausgeführt.

Verbindungen des Platins.

Platin wird durch Sauerstoff, Wasser, Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht oxydirt. Nur wenn es mit Silber, Silber und Gold oder mit einigen anderen Metallen legirt ist, löst es sich in reiner Salpetersäure als salpeters. Platinoxyd. Beim Glühen mit Kalihydrat, Lithionhydrat oder Barythydrat, weit weniger mit Natronhydrat, oxydirt es sich bei Luftzutritt, so auch beim Glühen mit salpeters. Alkalien oder salpeters. Baryt. Nach der Berührung mit Ammoniak oder fixen Alkalien läßt es sich nur bei Gegenwart einer Mineralsäure amalgamiren, nach SKEY (*Chem. News* 22, 282), weil es oberflächlich oxydirt ist. — Ob trocknes Jod und Brom bei irgend einer Temp. auf Platin einwirken, bleibt zweifelhaft. Wasserfreies tropfbares Chlor greift Platindraht nicht an. KEMP. Wasserfreies Chlor verwandelt bei 250° Platinschwamm in Chlorür. SCHÜTZENBERGER. — Salpetersalzsäure löst bei überschüssiger Salzsäure zu Wasserstoffplatinchlorid, bei sehr überschüssiger Salpetersäure zu Stickoxydplatinchlorid. Aehnlich verhält sich ein Gemisch von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure. — Phosphorchlorid verwandelt Platinschwamm bei 250° in eine Chlorverbindung. — Beim Schmelzen mit Schwefel und kohlens. Alkalien wird das Platin geschwefelt.

Platin und Sauerstoff.

A. *Platinoxydul.* PtO. — a. *Wasserfreies.* — Wird durch behutsames Erhitzen von b als graues, BERZELIUS, durch starkes Rothglühen von HERSCHEL's Platinoxydkalk im bedeckten Tiegel als dunkelviolettes Pulver erhalten, dem man durch Wasser und Salpetersäure Chlorcalcium und Kalk entzieht. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 183). — Wird in der Glühhitze zu Metall und verpufft lebhaft beim Glühen mit Kohle. BERZELIUS. Wässrige Ameisensäure reducirt unter stürmischer Kohlensäureentwicklung zu Platinmohr. W. DÖBEREINER. — b. *Gewässertes.* — Man zersetzt Platinchlorür durch warme Kalilauge, BERZELIUS, doch gelingt es nicht alles Chlor, LIEBIG (*Pogg.* 17, 108), und falls man Natronhydrat anwandte, nicht alles Natron durch Auswaschen zu entfernen. VAUQUELIN. Ein Theil des Oxyduls bleibt im Kali mit dunkelgrüner Farbe gelöst, daraus durch Schwefelsäure fällbar. BERZELIUS. — Voluminöses schwarzes Pulver, welches mit kochender Salzsäure in Wasserstoffplatinchlorid und Metall, mit kochender Kalilauge in sich lösendes Platinoxydkali und Metall zerfällt. BERZELIUS.

Platinoxydulsalze. — Das violette Oxydul löst sich in schwefliger Säure, nicht in anderen Sauerstoffsäuren; beim Kochen mit Oxalsäure nimmt es diese auf. DÖBEREINER. — Die Platinoxydulsalze sind dunkelbraun, roth oder farblos. Sie lassen beim Glühen Metall. Aus der Lösung des Platinchlorürs in Salzsäure fällen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium unter brauner Färbung nach einiger Zeit braunschwarzes Einfach-Schwefelplatin, in einem großen Ueberschuß von Schwefelammonium mit braunrother Farbe löslich. Jodkalium färbt sie tief

rothbraun und giebt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit einen schwarzen metallglänzenden Niederschlag von Platinjodür. Zinnchlorür färbt die Lösungen tief rothbraun ohne Niederschlag. Salpeters. Quecksilberoxydul fällt sie schwarz. Eisenvitriol fällt bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim Kochen langsam Platin. Ueberschüssiges Ammoniak fällt grünes krystallisches Platinchlorür-Ammoniak. Kohlensaures Kali oder Natron giebt einen bräunlichen (schwarzen, Lang) Niederschlag, welcher sich langsam absetzt, wobei die Flüssigkeit braunroth bleibt. — Ohne Wirkung sind: Kali, kohlens. Ammoniak, phosphors. Natron, Oxalsäure, Cyanquecksilber (wenigstens sogleich), Ferro- und Ferridcyankalium. H. Rose (*Handb. d. analyt. Chem.*, Leipzig 1867, 390).

Ein schwarzes Platinoxydul mit 95,76 Platin, 4,24 Sauerstoff erhält man nach Cooper durch Fällen von Wasserstoffplatinchlorid mit möglichst neutralem salpeters. Quecksilberoxydul und schwaches Erhitzen des gelbbraunen Niederschlages, wobei Calomel entweicht. Der Sauerstoffgehalt scheint nach dem Grade der Erhitzung zu wechseln. Berzelius, Phillips (*Ann. Phil.* 22, 198). — Ein dunkelstahlgraues metallglänzendes Oxyd mit 89,37 Platin auf 10,63 Sauerstoff wird durch Kochen von Knallplatin mit starker Salpetersäure, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes fast bis zum Rothglühen, Auskochen mit Wasser und Kalilauge und Trocknen bei 360° erhalten. Es verliert in starker Rothgluth den Sauerstoff, zersetzt sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter Glühen in Platin und Zinkoxyd, mit Schwefel in Schwefelplatin und schweflige Säure, zeigt sich löslich in heißer, nicht in kalter Salzsäure, nicht löslich in kochender Salpetersäure und wässrigen Alkalien. Edm. Davy (*Schw.* 31, 353). — Wird Platin als negativer Pol einer galvanischen Kette in schmelzenden Salpeter getaucht, so fließt eine blaue Flüssigkeit fortwährend vom Platin ab, geht aber, sobald sie das Platin verläßt, in gelbes und grünes Oxyd über, welche im salpeters. Kali suspendirt bleiben; wenn dieses erkaltet und Feuchtigkeit anzieht, geht das grüne in das gelbe Oxyd über. In salpeters. Natron ist die Oxydation schwächer und die Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd geht hier nur in gelbbraunes über. Hittorf (*Pogg.* 72, 481; *J. B.* 1847 u. 1848, 453).

B. *Platinoxyd.* PtO^2. — a. *Wasserfreies.* — Bei gelindem Erhitzen des Hydrats. — Schwarzes Pulver, das beim Erhitzen den Sauerstoff verliert. Berzelius.

			Berzelius.	Chenevix.	Richter.
Pt	198	86,09	85,93	87	89,3
2 O	32	13,91			
PtO^2	230	100,00			

b. *Gewässertes.* — *α.* $PtO^2, 2H^2O$. — 1. Aus den meisten Platinoxydsalzen schlagen Alkalien ein basisches Doppelsalz nieder; aus salpeters. Platinoxyd fällt Kali jedoch anfangs reines Hydrat, welcher abfiltrirt werden kann, und erst später ein Doppelsalz. Berzelius. — 2. Man fällt das salpeters. Platinoxyd in der Hitze durch kohlens. Kalk, zieht aus dem Niederschlage durch Essigsäure den überschüssigen kohlens. Kalk aus und wäscht. Wittstein (*Repert.* 74, 43). — 3. Man entzieht dem Platinoxydnatron durch Essigsäure das Natron. Döbereiner (*Pogg.* 28, 181). Topsöe (*Tidsskr. for Phys. og Chem.* 7, 321; *J. B.* 1870, 386) dampft Platinchloridlösung mit überschüssigem kohlens. Natron im Wasserbade zur Trockne. Der nach dem Behandeln mit Wasser braungelbe Rückstand von Platinoxydnatron wird mit Wasser angerührt und längere Zeit mit Essigsäure digerirt, wobei das dichte Platinoxydnatron zu voluminösen Flocken aufquillt, welche sich nur schwierig zu Boden setzen und oft mit durchs Filter gehen. Man wäscht mit heißem Wasser, wobei das Oxydhydrat zwar chlorfrei, aber nicht völlig natronfrei erhalten wird. — 4. Beim Er-

hitzen von β auf 100°. TOPSÖE. — Das frisch gefällte Hydrat (1) ist rostfarben, dem Eisenoxydhydrat ähnlich, schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen Masse zusammen und wird beim Erhitzen unter Verlust des Wassers schwarz. BERZELIUS. — (2) ist ein umbrabraunes Pulver, welches sich nicht bei 100° zersetzt, aber in stärkerer Hitze unter Explosion und Herausschleudern eines Theils mit schwarzem Rauch in Wasserdampf, Sauerstoff und Platin zerfällt. WITTSTEIN. — (3) ist nach dem Trocknen neben Chlorcalcium rostfarben, unveränderlich bei 100°, sehr leicht löslich in Natron und in verdünnten Säuren, TOPSÖE, fast unlöslich in Essigsäure. DÖBEREINER. TOPSÖE.

			WITTSTEIN.	TOPSÖE.	
			(2.)	(3.)	(4.)
Pt	198	74,44	73,98	73,8	74,3
2 O	32	12,03			
2 H^2O	36	13,53			
$Pt.O^4.H^4$	266	100,00			

β. $PtO^2, 4 H^2O$. — Man kocht Platinchloridlösung längere Zeit mit sehr überschüssigem Natron und fällt mit Essigsäure. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 478; *J. B.* 1850, 335). Das voluminöse Hydrat setzt sich anfangs sehr schnell ab, einige Zeit ausgewaschen bildet es aber sowohl mit kaltem wie mit siedendem Wasser eine milchweiße Flüssigkeit, aus welcher es sich erst nach mehrtägigem Stehen abscheidet. Wenig Essigsäure befördert das Absitzen. TOPSÖE. — Frisch gefällt fast ganz weiß, TOPSÖE, getrocknet nankinfarben. FREMY. Verliert, neben Chlorcalcium getrocknet, bei 100° 11,4 bis 12,7 Proc. Wasser (2 At. H^2O = 11,94) und wird dabei gelbbraun. Löst sich leicht in Natron und verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, daher die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit sehr viel Platin hält. Völlig frei von Chlor und Natron. TOPSÖE.

Neben Chlorcalcium.			TOPSÖE.	
Pt	198	65,56	65,7	64,9
2 O	32	10,60		
4 H^2O	72	23,84		
$Pt.O^4.H^4, 2 H^2O$	302	100,00		

Die *Platinoxydsalze*, durch Auflösen des Hydrats in Säuren darstellbar, haben eine gelbe oder braune Farbe, röthen Lackmus u. schmecken zusammenziehend. Sie liefern durch Glühen metallisches Platin und ertheilen den Flüssen keine Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung schlagen Wasserstoff (vergl. I, 2, 41; ferner bei Iridium, Darst.), Phosphor und die meisten Metalle das Platin metallisch nieder. Die Reduction des Platins erfolgt aus der salzsauren Lösung viel langsamer, als die des Goldes. Am schnellsten reduciren Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt und Kupfer; das Platin überzieht die Metalle als schwarzes Pulver, welches sich allmählich zu Blättchen vereinigt; ein Theil des Platins legt sich, besonders bei der Fällung durch Eisen oder Kupfer, metallisch an die benachbarte Glaswandung. Nickel, Quecksilber und Wismuth reduciren langsamer, und zwar scheidet letzteres metallglänzendes Platin ab. Zinn reducirt schnell, der sich lösende Theil desselben giebt mit dem unzersetzten Platinsalz eine gelöst bleibende braunrothe Verbindung. Blei reducirt das Platin anfangs ziemlich schnell in metallglänzendem Zustande, bis der Ueberzug von Chlorblei die Wirkung hemmt. Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt Silber. Antimon läuft in den ersten Tagen grau

an, reducirt aber allmählich alles Platin. Arsen überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver und färbt die Lösung dunkler, bewirkt aber selbst in Monaten keine vollständige Reduction. Tellur fällt das Platin sehr langsam als schwarzes Pulver. Palladium fällt es sehr unbedeutend. Selen reducirt nichts. Fischer (*Pogg.* 9, 256; 10, 607; 12, 503). Versetzt man Platinchlorid mit Eisenvitriol und Natron, dann mit Salzsäure, so scheidet sich Platinmohr ab. Hempel. Eisenvitriol allein reducirt Platinchloridlösungen erst bei sehr langem Kochen; schwefelsaures oder salpeters. Platinoxyd werden bei gewöhnlicher Temp. nach langem Stehen bisweilen, jedoch nicht immer, dann aber vollständig reducirt. — Aus Platinchloridlösung scheiden Bleiglanz und Kupferkies sehr langsam, Eisenkies noch langsamer Platin ab. Skey (*Chem. News* 23, 232). — Mehrere organische Verbindungen reduciren aus dem Wasserstoffplatinchlorid das Platin als Platinmohr. S. oben. Ameisens., weins. und traubens. Alkalien in der Wärme, nach dem Zufügen von Kali oder kohlens. Natron auch Weingeist und Zucker. Nach H. Rose verändert ameisens. Natron die Platinchloridlösung in der Kälte nicht; durch langes Erhitzen, besonders bei Zusatz von kohlens. Natron, wird alles Platin, zum Theil als Spiegel, reducirt. Oxals., citrons., essigs. und benzoes. Alkalien wirken nicht reducirend. Brandes (*Ann. Pharm.* 9, 302). — Schwefelwasserstoff bewirkt anfangs eine Bräunung und fällt nach längerer Zeit braunes Schwefelplatin; derselbe Niederschlag entsteht durch Schwefelammonium und löst sich in einem großen Ueberschuß desselben, jedoch schwierig, mit dunkelbraunrother Farbe. Der Niederschlag löst sich in selbst schwacher Salpetersäure beim Erwärmen, nicht in Salzsäure. Barfoed (*Läreb. i anal. Chem.*, Kopenhagen, 1863, 392). Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich. Fischer (*Schw.* 53, 108). 1 Th. Platinchlorid in 100 Th. Wasser gelöst und mit 25 Th. Salzsäure versetzt, wird durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Freie Trithionsäure fällt die Platinlösungen schwarz. Langlois. Tetrathionsäure färbt die Chloridlösung weinroth. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von unterschwefligs. Natron scheidet anfangs Platinsalmiak ab, dann entsteht beim Erhitzen eine gelbe, bei weiterem Kochen farblos, zuletzt weinroth werdende Lösung. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 248; *J. B.* 1864, 291). — Jodwasserstoffsäure färbt sie rothbraun und schlägt nach 2 Tagen metallisches Platin nieder, Silliman (*Sill. Am. J.* 6, 326); Jodkalium färbt sie tief braunroth, giebt einen braunen Niederschlag von Platinjodid mit Kaliumplatinchlorid und erzeugt beim Erhitzen einen metallischen Ueberzug der Wandungen. Bei großem Ueberschuß von Jodkalium entsteht nur eine dunkelbraune Lösung von Kaliumplatinjodid, welche sich auch beim Kochen nicht verändert. H. Rose. Ueber die Grenzen der Reaction s. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, 585). Walcker (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 378). — Zinnchlorür bewirkt eine dunkelrothbraune Färbung und nach längerer Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit einen eben so gefärbten gallertartigen Niederschlag. In etwas concentrirter Platinchloridlösung erzeugt selbst beim Erwärmen Zinnchlorür keine Fällung; weniger concentrirte werden beim Erwärmen dunkelbraun gefällt. Barfoed. — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt bei gewöhnlicher Temp. mit Platinchlorid einen stark rothgelben Niederschlag. Derselbe wird nach Commaille (*Compt. rend.* 63, 553) bald kastanienbraun. Vergl. Platin und Quecksilber. Bei Gegenwart von Ruthenium ist der Niederschlag ziegelroth. — Salpeters. Silberoxyd giebt einen gelben bis gelbbraunen, alles Platin enthaltenden Niederschlag von Platinchlorür-Chlorsilber; dabei wird kein salpeters. Platinoxyd erzeugt. Commaille. Vergl. beim Platin und Silber. — Chlorkalium oder Salmiak fällen aus der Platinchloridlösung gelbe krystallisch-pulvrige Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, schwer in Wasser und Säuren, nicht in Wein-

geist löslich. In den übrigen Platinoxydsalzen bringen Chlorkalium oder Salmiak erst nach längerer Zeit geringe Niederschläge derselben Verbindungen vor. Wird die Mutterlauge der Niederschläge beim Erwärmen mit Salpetersäure dunkler, oder sind sogar die Niederschläge selbst dunkler, so deutet dies auf Iridiumgehalt der Lösung, jedoch sind größere Krystalle auch des reinen Ammoniumsalzes röthlich. Auch Kalihydrat erzeugt mit Platinchloridlösung Kaliumplatinchlorid, welches sich in sogleich zugesetztem großem Ueberschuß von Kali beim Erwärmen auflöst. Aehnlich verhält sich Ammoniak. Bei Gegenwart von Ruthenium fällt wenig Kali Kaliumplatinchlorid und bildet eine durch Rutheniumoxyd, Ru^2O^3, geschwärzte Flüssigkeit. Beim Erwärmen mit mehr Kali löst sich Alles mit brauner Farbe, bei längerem Kochen scheiden sich Ruthenium und Platin völlig als Oxyde aus, so daß die Flüssigkeit farblos wird. In anderen Platinoxydsalzen erzeugen Kali oder Ammoniak gelbbraune, im Ueberschuß der Alkalien unlösliche Fällungen. Auch die durch gesättigt- oder halbgesättigt-kohlens. Kali in der Platinchloridlösung erzeugten Niederschläge von Kaliumplatinchlorid sind im Ueberschuß der Fällungsmittel unlöslich. Kohlens. Natron fällt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei längerem Kochen braungelbes Platinoxydnatron. — Salpetrigs. Kali giebt mit Platinchloridlösung Kaliumplatinchlorid; auch beim Kochen findet keine weitere Veränderung statt. — Ein Ueberschuß von Kalkwasser bildet in der Platinchloridlösung keinen, dann, besonders im Sonnenlicht, einen gelblich weißen Niederschlag, ohne alles Platin niederzuschlagen. Kohlens. Baryt fällt die Platinchloridlösung weder in der Kälte noch beim Kochen. Die Auflösungen von schwefels. oder salpetersaurem Platinoxyd verhalten sich in der Kälte ähnlich, beim Kochen wird alles Platin als Platinoxyd abgeschieden. H. Rose. Ferrocyankalium, Ferridcyankalium und Rhodankalium scheiden aus der Platinchloridlösung Kaliumplatinchlorid, wobei sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt. Bei Gegenwart von Ruthenium erzeugt Rhodankalium zuerst eine purpurrothe Färbung, die jedoch beim Erhitzen nicht violett wird. Vergl. Ruthenium. — Ohne fällende Wirkung sind: Phosphorwasserstoffgas (Unterschied vom Palladium), Böttger; phosphors. Natron; Oxalsäure; Galläpfelaufguß; Cyanquecksilber (Unterschied vom Palladium); essigs. Bleioxyd. — Platinoxyd vereinigt sich mit Alkalien und alkalischen Erden zu größten Theils unlöslichen Verbindungen.

Platin und Kohle.

Kohlenstoffplatin. — Platin läßt sich in Berührung mit Kohle im Essenfeuer schmelzen, Chenevix, Descotils (*Ann. Chim.* 67, 89), vergl. III, 1063; doch scheint das Platin hierbei nicht Kohle, sondern Silicium aufzunehmen. S. Siliciumplatin. — Glüht man Platin über einer einfachen Weingeistlampe, so setzt sich da, wo das Innere der Flamme mit dem Platin in Berührung kommt, ein Ruß an, bei dessen Verbrennen etwas Platin bleibt. Berzelius. Vergl. III, 1065.

Erhitzt man Acechlorplatin (IV, 800) in einer Retorte allmählich bis zum Glühen und läßt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man einen schwarzen Rückstand, welcher unter der Linse kein freies Platin zeigt und an der Luft erhitzt nur langsam unter Rücklassung des Platins verbrennt. Erwärmte Salpetersalzsäure löst daraus das meiste Platin auf und läßt 12,29 Proc. Kohle, die noch etwas Platin hält. Zeise (*J. pr. Chem.* 20, 209).

			Zeise.
Pt	198	89,19	88,88
2 C	24	10,81	11,12
PtC^2	222	100,00	100,00

Platin und Bor.

Borplatin. — Platin, mit Borax und Kohle erhitzt, schmilzt zu einer harten spröden, etwas krystallischen Masse zusammen, welche in Salpetersalzsäure gelöst Borsäure liefert. Descotils (*Ann. Chim.* 67, 88). — Die beiden Modificationen des Bors lassen sich mit Platin vor dem Löthrohr zu silberweißem Borplatin zusammenschmelzen. Auch durch Schmelzen eines Gemenges von Platinschwamm und amorphem Bor unter einer Boraxdecke erhält man kleine Kugeln von Borplatin, die sich bei nochmaligem Zusatz von Bor und Borax im Kohlentiegel bei stärkerem Kohlenfeuer zu einer wohlgeflossenen Masse zusammenschmelzen lassen. Wöhler u. Deville (*Compt. rend.* 43, 1086). — Von Platinfarbe, 17,32 spec. Gew. In einer Vertiefung fand sich eine deutlich treppenförmige Würfelkrystallisation. Zerspringt durch einen einzigen Schlag und zeigt dann blättrig-krystallischen Bruch. Leicht zu feinem Pulver zerreiblich. Sehr langsam in Salpetersalzsäure löslich; aus der Lösung scheidet sich reichlich Borsäure. Martius (*Ann. Pharm.* 109, 79; *J. B.* 1858, 209).

			Martius.
2 Pt	396	94,74	91,8
2 B	22	5,26	
Pt^2B^2	418	100,00	

Die Formel Pt^4B^6 verlangt 91,84 Proc. Platin. S. M. J.

Platin und Phosphor.

Phosphorplatin. — Erhitzt man fein vertheiltes Platin im Phosphordampfe bis zum beginnenden Rothglühen, so verbrennt es unter lebhafter Lichtentwicklung zu grauem metallglänzendem Phosphorplatin von 8,77 spec. Gew., welches nicht von Salzsäure, leicht von Königswasser gelöst wird. Schrötter (*Wien. Akad. Ber.* 1849, 303; *J. B.* 1849, 246). — Durch Zusammenschmelzen von Platin mit Phosphorglas und Kohle erhielt schon Pelletier, durch Erhitzen a. von Platin, b. von Platinsalmiak mit Phosphor erhielt E. Davy Phosphorplatin von unten angegebener Zusammensetzung. Ersteres, weiß, sehr spröde und leichtflüssig, krystallisirt in Würfeln, Pelletier; letzteres bildete sich im Vacuum weit unter der Glühhitze mit Feuererscheinung und war bleigrau, unvollkommen geschmolzen und zum Theil in Würfeln krystallisirt. Davy.

			Schrötter.	Pelletier.	Davy.	
					a.	b.
Pt	198	76,15	75,37	78,21	82,5	70
2 P	62	23,85	24,63	21,88	17,5	30
PtP^2	260	100,00	100,00	100,09	100,0	100

Platin und Schwefel.

Nach der Berührung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium läßt sich Platin nicht mehr amalgamiren, außer wenn es zunächst mit Chromsäure behandelt wird. SKEY (*Chem. News* 22, 282; *Chem. Centr.* 1871, 99).

A. *Platinsulfür* oder *Einfachschwefelplatin.* — 1. Man erhitzt Platinschwamm mit gleichviel Schwefel in einer luftleeren Glasröhre fast bis zum Rothglühen. E. DAVY. — 2. Man glüht Platinsalmiak mit doppelt soviel Schwefel in einem verschlossenen Tiegel; oder erhitzt 3. dasselbe Salz mit gleichviel Schwefel und kohlens. Natron und entzieht das Schwefelnatrium durch Wasser. VAUQUELIN. Vergl. III, 1075 u. Schwefelplatinnatrium. — 4. Man glüht das oxydirte Schwefelplatin (III, 1076) im Platintiegel, bis es sich unter starkem Zischen entzündet, läßt den gut zugedeckten Tiegel erkalten, kocht den Rückstand mit Salpetersalzsäure, um das etwa noch vorhandene Platinsulfid zu entfernen, wäscht und trocknet im Vacuum. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 274). — 5. Man zersetzt Platinchlorür durch ein Schwefelalkalimetall. BERZELIUS. — Nach (1) blaugraues mattes Pulver von 6,2 spec. Gewicht, beim Reiben Metallglanz annehmend, nicht die Elektricität leitend, E. DAVY; nach (2) glänzendes schwarzes Pulver; nach (3) feine schwarze glänzende Nadeln, VAUQUELIN; nach (4) blauschwarz, sandig, von 8,847 spec. Gew., BÖTTGER. Zeigt, in verschlossenen Gefäßen geglüht, eine Art von Fluß. VAUQUELIN. — Läßt beim Glühen an der Luft metallisches Platin. Wird durch Glühen mit Zinkfeile oder chlors. Kali zersetzt, E. DAVY, ebenso durch schmelzenden Salpeter. Kommt in einem Wasserstoffstrom schon bei 19° ins Glühen und wird unter Schwefelwasserstoffbildung zu Platinschwamm. BÖTTGER. — Unveränderlich in der Luft und in Wasser, von Mineralsäuren kaum in der Siedhitze angreifbar. E. DAVY. Auch kochende Salpetersalzsäure oder Kalilauge zersetzen nicht. Wirkt auf Weingeist an der Luft dem Platinmohr ähnlich, aber viel schwächer. BÖTTGER.

			BÖTTGER.	E. DAVY.	VAUQUELIN.	
			(4)	(1)	(2)	(3)
Pt	198	86,09	85,51	84	84,5	83,5
S	32	13,91	14,49	16	15,5	16,5
PtS	230	100,00	100,00	100	100,0	100,0

B. *Platinsulfürsulfid.* — Durch freiwillige Oxydation des Schwefelplatinwasserstoffs a (III, 1077). — Stahlgraues Krystallpulver von 5,52 spec. Gew. Hält bei 120° noch etwa 5 Proc. Wasser; stärker erhitzt giebt es plötzlich unter Aufschwellen und zuweilen unter sprühender Bewegung das Wasser ab, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft wie Zunder unter Ausgabe von schwefliger Säure und Schwefelsäure und läßt Platinschwamm. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird es unter Schwefelwasserstoffbildung leicht reducirt. — Salzsäure und Salpetersäure zersetzen beim Kochen nicht, Salpetersalzsäure wirkt nur träge. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 607; *J. B.* 1869, 203).

	Bei 120°.		SCHNEIDER. (Mittel.)
2 Pt	396	80,49	80,03
3 S	96	19,51	20,14
Pt^2S^3	492	100,00	100,17

C. *Platinsulfid* oder *Zweifachschwefelplatin*. — 1. Man erhitzt 3 Th. Platinsalmiak mit 2 Schwefel in einer mit Quecksilber gesperrten Glasretorte bis zum dunkeln Glühen und unterbricht das Erhitzen bald nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat. E. DAVY. BÖTTGER vermuthet, wegen zu kurzen Erhitzens sei freier Schwefel beigemengt geblieben. — 2. Man fällt Platinoxydsalze durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetall. Entweder leitet man Schwefelwasserstoff durch wässriges Natriumplatinchlorid oder tropft Platinchloridlösung in ein Schwefelalkalimetall, da Schwefelwasserstoff mit Platinchloridlösung einen Chlor haltenden, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag giebt. Man wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und trocknet ihn im Vacuum. BERZELIUS. — 3. Man mischt die Lösung von 1 Th. trocknem Wasserstoffplatinchlorid in 4 Th. absolutem Weingeist mit 5 Th. Schwefelkohlenstoff in einer weitmündigen, zu $^2/_3$ mit dem Gemisch gefüllten starken Flasche, stellt sie nach gutem Verschließen und Schütteln an einen schattigen Ort von mittlerer Temp. und schüttelt nach 24 Stunden, wo das Gemisch sich schwarzbraun gefärbt hat, nochmals. Nach 8 Tagen ist es zu einer schwarzen Gallerte von ätherischem Geruch erstarrt. Man wäscht diese 2 Mal mit 80-proc. Weingeist, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, reibt sie schnell zu Brei und kocht diesen in einer Abdampfschale unter beständigem Umrühren mit viel Wasser, wobei sich ein mit blauer Flamme entzündliches Gas entwickelt, wäscht die Masse auf dem Filter so lange mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr Silberlösung trübt, befreit das Filter mit seinem Inhalte durch Drücken zwischen Fließpapier schnell vom meisten Wasser und trocknet schnell im Vacuum über Vitriolöl unter 125°. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 267). — 4. Das Schwefelplatinnatrium, $2 Na^2S, 2 PtS, PtS^2$ (siehe unten), wird an der Luft schnell schwarzbraun und giebt an Wasser allmählich alles Natrium als kohlens. Natron ab, ohne daß sich Schwefelwasserstoff entwickelt: $2Na^2S,2PtS,PtS^2 + 2O + 2CO^2 = 2Na^2.O^2.CO + 3PtS^2$. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit salzsaurem Wasser reines Platinsulfid. SCHNEIDER. — 5. Behandelt man das Natriumsalz schnell mit stark verdünnter Salzsäure, so bildet sich zuerst Schwefelplatinwasserstoff, $2H^2S, 2PtS, PtS^2$, (III, 1077), der sich an der Luft sofort schwärzt und unter Wasserbildung in Platinsulfid verwandelt: $2H^2S,2PtS,PtS^2 + 2O = 2H^2O + 3PtS^2$. Dieses läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrom trocknen. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 621; *J. B.* 1869, 203).

Nach (1) dunkelstahlgraues, oft zusammenhängendes, unschmelzbares Pulver von etwa 3,5 spec. Gew. Leitet nicht die Elektricität. E. DAVY. Nach (2) dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz, BERZELIUS; schwarz und glänzend, FELLENBERG (*Pogg.* 50, 70). Nach (3) schwarzgraues Pulver mit glänzenden Puncten, sandig anzufühlen, von 7,224 spec. Gew. und die Elektricität gut leitend. BÖTTGER. Nach (5) dunkelstahlgraue Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Natriumverbindung. Spec. Gew. 5,27. SCHNEIDER. — Das nach (1) erhaltene läßt beim Glühen an der Luft metallisches Platin, E. DAVY, (2) verliert bei anfangender Glühhitze 1 At. Schwefel und läßt Platinsulfür. BERZELIUS. Die Zersetzung beginnt schon bei 225 bis 250°. BÖTTGER. (5) verglimmt beim Erhitzen an der Luft wie Zunder, schweflige und Schwefelsäure ausstoßend, und läßt Platinschwamm. SCHNEIDER. Nach (1) bereitetes zersetzt sich beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali, beim Erhitzen mit Zink oder beim Schmelzen mit Kalihydrat. E. DAVY. Auch (3) wird zersetzt durch Schmelzen mit Kalihydrat, chlors. Kali oder Salpeter; doch ist zur völligen Zersetzung wie-

derholtes Glühen nöthig. BÖTTGER. Chlorgas zersetzt (1 u. 2) erst bei anfangendem Glühen in Chlorschwefel und metallisches Platin. FELLENBERG. Kalium zersetzt (3) bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenkneten unter heftiger Feuerentwicklung; Natrium wirkt erst beim Erwärmen ein. BÖTTGER. — Von den Säuren greift nur erhitzte Salpetersalzsäure (1) wenig an. E. DAVY. (2) ist nicht in Salzsäure, aber in selbst schwacher Salpetersäure in der Hitze löslich. BARFOED. Rauchende Salpetersäure und vorzüglich kochende Salpetersalzsäure zersetzt und löst (3) langsam, aber vollständig. BÖTTGER. (5) wird von einfacher Säure nicht, von Salpetersalzsäure nur träge angegriffen. SCHNEIDER. — Das nach (2) bereitete Platinsulfid, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, erzeugt Schwefelsäure. BERZELIUS. Aehnlich verhält sich (3), BÖTTGER, und (5) bei 100 bis 120°, SCHNEIDER. S. unten. — (2) löst sich in wässrigen Schwefelalkalimetallen völlig, in ätzenden unter Abscheidung von Platin und Bildung von unterschwefligs. Alkali. BERZELIUS. — Keine zersetzende Wirkung auf (1) äußern: Luft bei gewöhnlicher Temp., Wasser und die einfachen Säuren. E. DAVY. Auf (3) wirken nicht zersetzend: Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; kochende conc. Salz- oder Schwefelsäure, sowie Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, kochendes wässriges Ammoniak, Kali, kohlensaures Natron und Schwefelammonium. BÖTTGER.

			E. DAVY.	VAUQUELIN.	FELLENBERG.		BÖTTGER.	SCHNEIDER.	
			(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pt	198	75,57	72	77	75,31	74,63	75,11	75,25	75,38
2 S	64	24,43	28	23	24,69	25,37	24,89		24,55
PtS^2	262	100,00	100	100	100,00	100,00	100,00		99,93

Oxydirtes Schwefelplatin. — a. Setzt man das nach (2) erhaltene, noch feuchte Platinsulfid der Luft aus, so erzeugt sich in ihm viel Schwefelsäure. BERZELIUS. Diese Masse [in welcher viel freies Platin anzunehmen ist] zeigt ähnliche Wirkungen wie anderer Platinmohr. DÖBEREINER (*Schw.* 38, 321). Vergl. III, 1066. — b. Trocknet man das nach (3) dargestellte Platinsulfid statt im Vacuum in einer Schale bei 50 bis 62° unter Umrühren an der Luft, bis es sich in Staub verwandelt hat, und dann in einer kleinen Retorte bei 100°, so erhält man ein sammtschwarzes Pulver mit wenigen hellen Puncten, von ungefähr 6,28 spec. Gew., 60,22 Proc. Platin haltend, von sehr saurem Geschmack, an Wasser viel Schwefelsäure abtretend. Es entzündet sich im offenen Tiegel bei 250° mit Zischen und dunkelvioletter Flamme, und glüht dann fort unter Bildung schwefliger Säure. Läßt man in der Luft über 25° einen Wasserstoffstrom darauf wirken, so wird es warm, oft unter Knistern glühend, entwickelt Schwefelwasserstoff und läßt Platinschwamm. BÖTTGER.

C'. *Schwefligsaures Platinoxydul?* — Das nach (III, 1068) dargestellte violette Platinoxydul löst sich leicht und reichlich in wässriger schwefliger Säure. Die farblose Lösung, welche, wenn sie bei abgehaltener Luft bereitet wurde, weder Schwefelsäure, noch Unterschwefelsäure hält, läßt beim Verdunsten ein farbloses gummiartiges, Lackmus röthendes Salz. Dieses zerfällt beim Glühen in Vitriolöl und metallisches Platin. Es wird weder durch Salzsäure, noch durch Schwefelsäure zersetzt, löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Seine wässrige Lösung wird durch Zinnchlorür unter Freiwerden von viel schwefliger Säure dunkelbraunroth gefärbt. Aus wässrigem [saurem?] Chlorgold fällt sie Gold unter Bildung von Wasserstoffplatinchlorid und Schwefelsäure. — Das Salz bildet mit mehreren schwefligs. Salzen farblose luftbeständige, schwieriger lösliche Doppelsalze. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 15, 315). — DÖBEREINER hält das Salz nach Bestimmung der bei Zersetzung durch Chlorgold erhaltenen Producte für $PtO^2,2SO^2$, GMELIN für PtO,SO^2. Nach BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 139, 172) erhält man durch Zersetzen von schwefligs. Platinoxydul-Kali oder -Natron mit Fluorsiliciumkalium und Eindampfen des Filtrats ein schwach

grünes Gummi, auf 1 At. Pt 2 At. S haltend, vielleicht $H^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO$, was sich von Döbereiner's Formel nur durch 2 At. Wasserstoff unterscheidet. — Nach Litton u. Schnedermann (*Ann. Pharm.* 42, 319) löst sich in Wasser vertheiltes Platinoxydul beim Einleiten von schwefliger Säure langsam zur grünbraunen Flüssigkeit, aus welcher kohlens. Natron schwefligs. Platinoxydulnatron fällt.

D. *Schwefligsaures Platinoxyd.* — Leitet man durch in Wasser vertheiltes Platinoxydhydrat schweflige Säure, so entsteht eine tiefdunkelrothbraune Lösung, in welcher keine Schwefelsäure nachzuweisen ist. Ueberschüssige schweflige Säure oder längeres Stehen, selbst bei Luftabschluß, entfärben die Flüssigkeit unter Bildung von schwefels. Platinoxydul. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 139, 166; *J. B.* 1866, 269).

E. *Schwefelsaures Platinoxydul.* — 1. Das aus seiner Auflösung in Kali durch Schwefelsäure gefällte und gewaschene Platinoxydulhydrat löst sich nach dem Abgießen der Flüssigkeit in verdünnter Schwefelsäure mit tief dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser mehr roth, und wenn sich das Oxydul oxydirt, allmählich heller wird. Berzelius. — 2. Durch längeres Erhitzen des Platinchlorürs mit viel Vitriolöl und Abdampfen erhält man eine schwarze amorphe zerfließliche Masse, welche mit wenig Wasser eine schwarze, mit mehr eine gelbgrüne Auflösung liefert. Sie verdunkelt sich anfangs durch Kali oder Natron, entfärbt sich aber nach einigen Tagen unter Absatz schwarzen Platinoxydulhydrats. Vauquelin. — Die dunkelbraune Lösung des schwefels. Platinoxyduls setzt bei einer gewissen Conc. metallisches Platin ab. Litton u. Schnedermann.

F. *Schwefelsaures Platinoxyd.* — Platinblättchen werden in einer Retorte, aus welcher Vitriolöl rectificirt wird, krystallisch und färben den Rückstand durch gebildetes schwefels. Platinoxyd braungelb. Fischer (*Kastn. Arch.* 14, 149). Vielleicht hielt die Schwefelsäure Salpetersäure. — Man löst Platinoxydhydrat in Schwefelsäure, oder verdampft Wasserstoffplatinchlorid mit wenig Wasser und genug Schwefelsäure zur Trockne. Berzelius. Oxydirt man Schwefelplatin durch Abdampfen mit rauchender Salpetersäure, so erhält man eine schwarze glänzende poröse Masse, die an der Luft schnell zerfließt, sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe, auch in Weingeist und Aether löst. E. Davy. — Kali fällt aus der wässrigen Lösung ein basisches Doppelsalz. Berzelius. Alkalien geben keinen Niederschlag von Platinoxyd. Liebig (*Ann. Pharm.* 23, 37).

			Berzelius.	E. Davy.
PtO^2	230	58,97	58,78	73,7
$2\,SO^3$	160	41,03	41,22	26,3
$Pt.O^4.(SO^2)^2$	390	100,00	100,00	100,0

G. *Schwefelplatinwasserstoff.* — Leitet man Schwefelwasserstoff durch das nach (2) gefällte Platinsulfid, so färbt es sich durch Schwefelwasserstoffaufnahme hellbraun, verliert denselben jedoch wieder an der Luft und wird schwarz. Berzelius. — a. $H^2S, 3\,PtS, PtS^2$. — Verdünnte Salzsäure entzieht dem Schwefelplatinkalium $K^2S, 3\,PtS, PtS^2$ bei längerer, durch Erwärmen unterstützter Einwirkung alles Kalium ohne alle Entwicklung von Schwefelwasserstoff : $K^2S,3PtS,PtS^2 + 2HCl = H^2S,3PtS,PtS^2 + 2KCl$. — Oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu Wasser und Platinsulfürsulfid (III, 1074). Schneider. — b. $2\,H^2S, 2PtS, PtS^2$. — Wird schon in der Kälte wie a, aber aus Schwefelplatinnatrium, $2\,Na^2S, 2\,PtS, PtS^2$, erhalten. — Rothbraune Pseudomorphosen nach dem Natriumsalz, nur unter der Flüssigkeit haltbar, an der Luft sich äußerst schnell zu Platinsulfid (5) oxydirend. Schneider.

H. *Schwefelkohlenstoff-Platinsulfid.* $Pt.S^4.(CS)^2$. — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Platinoxydsalzen einen schwarzbraunen, im Ueber-

schuß des Calciumsalzes mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist, bei der Destillation Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel liefert und Platinsulfür läßt. BERZELIUS.

Platin und Selen.

Selen-Platin. — Selen vereinigt sich beim Erhitzen leicht und unter lebhafter Feuerentwicklung mit dem schwammigen Platin zu einem grauen unschmelzbaren Pulver, welches vor dem Löthrohr alles Selen verliert. BERZELIUS.

Platin und Jod.

A. *Platinjodür.* — Man erwärmt durch Erhitzen des Wasserstoffplatinchlorids erzeugtes und mit Weingeist ausgewaschenes Platinchlorür mit wässrigem Jodkalium $^1/_4$ Stunde, wäscht und trocknet das gebildete schwarze Pulver. LASSAIGNE. In der Kälte erfolgt keine Einwirkung. — CLEMENTI (*Cimento* 2, 192; *J. B.* 1855, 420) bezweifelt, daß Platinjodür darstellbar sei. Nach TOPSÖE (*Overs. o. K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1869, 74) erhält man es nach LASSAIGNE's Angabe, jedoch kaum ganz rein, weil bei zu kurzem Erhitzen nicht alles Chlorür zersetzt wird, bei zu langem theilweise Zersetzung des Jodürs in Jodid und Metall eintritt. — Zartes schwarzes Pulver, sich wie Kienruß an die Finger hängend, geruchlos, geschmacklos und luftbeständig. LASSAIGNE. Verliert ungefähr beim Siedpuncte des Quecksilbers sein Jod, während Platinschwamm bleibt. Wird durch Kali- oder Natronlauge in Platinoxydul verwandelt, von welchem sich ein Theil als schwarzes Pulver abscheidet, der andere gelöst bleibt. Liefert bei der Digestion mit Ammoniak ein dunkelgelbgrünes Pulver, welches beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, Jod und Jodammonium entwickelt. Tritt an kalten wässrigen Jodwasserstoff von 1,038 spec. Gew. allmählich Platinjodid ab, während Platin ungelöst bleibt. Aehnlich, doch schwächer wirkt heißes wässriges Jodkalium. Conc. Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, Wasser und Weingeist sind ohne Wirkung. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 708; *Ann. Chim. Phys.* 51, 113). Wird, jedoch schwierig, von wässrigem schwefligs. Natron gelöst. TOPSÖE.

			LASSAIGNE (Mittel).	TOPSÖE.
Pt	198	43,81	43,95	44,63
2 J	254	56,19	56,05	54,50
PtJ^2	452	100,00	100,00	99,13

B. *Platinjodürjodid?* — Man fällt überschüssiges verdünntes Wasserstoffplatinchlorid (unter Erwärmen, CLEMENTI) durch Jodkalium, befreit vom beigemengten Kaliumplatinchlorid durch Waschen mit viel heißem Wasser (hierbei tritt theilweise Zersetzung unter Platinabscheidung ein, TOPSÖE) und trocknet. — Entwickelt bei 121° viel Jod und wird unter der Glühhitze jodfrei. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Freiwerden des Jods. Tritt an kochendes Wasser wenig Jod ab. Färbt sich unter Ammoniak erst grünlich, dann braun, dann roth; die darüber stehende Flüssigkeit giebt beim Abdampfen kleine Krystalle. Löst sich in Kalilauge zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Salpetersäure blaßroth und beim Uebersättigen damit entfärbt wird. Löst sich leicht mit weinrother Farbe in wässrigem Jodkalium (unter Bildung von $2KJ,PtJ^4$ und $2KJ,PtJ^2$, CLEMENTI), sowie in Jodwasserstoffsäure. Kalte Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, Wasser, Weingeist und Aether

sind ohne Wirkung. KANE (*Phil. Mag. J.* 2, 197). — KANE fand darin 35 Proc. Platin (Rechn. für Pt^2J^6 = 34,2). TOPSÖE konnte, obwohl Er auch Jodnatrium anwandte, nie ein Product mit mehr als 28,82 Proc. Platin erhalten. Er vermuthet daher, daß KANE's Platinlösung chlorürhaltig war.

C. *Platinjodid.* — Ptatinschwamm verbindet sich nach LASSAIGNE beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck unvollkommen mit Jod; durch Erwärmen mit Jod und Wasser oder mit Jodwasserstoff u. Salpetersäure wird kein Jodplatin gebildet. — 1. Man erhitzt fein vertheiltes Platin mit Jod im zugeschmolzenen Rohr bis zur Einwirkung, nicht aber bis zur Zersetzung des Jodids. CLEMENTI (*N. Cimento* 2, 192; *J. B.* 1855, 421). — 2. Wasserstoffplatinchlorid bildet mit wässrigem Jodkalium ein tief rothes klares Gemisch, welches beim Verdünnen oder Erwärmen braun und trübe wird und Platinjodid absetzt, doch stets unvollständig. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. Hält die Platinlösung freie Salzsäure, so entwickelt sich beim Erwärmen des Gemisches Joddampf. LASSAIGNE. Beim Kochen scheint ein kleiner Theil des Kaliumplatinjodids sich so zu zersetzen, daß sich dem Jodid etwas Platin beimischt, daher beim Schlämmen Metallblättchen bleiben. Das Jodid selbst wird durch Wasser selbst bei mehrstündigem Destilliren durchaus nicht zersetzt. TOPSÖE. — 3. Beim Vermischen von überschüssigem Wasserstoffplatinchlorid oder Magnesiumplatinchlorid mit Jodwasserstoffsäure bildet sich ein intensiv purpurfarbenes Gemisch, das bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit reichliche Mengen reines Platinjodid absetzt, verhältnißmäßig leicht mit siedendem Wasser zu waschen. TOPSÖE (*Overs. o. K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1869, 77; *J. B.* 1870, 388). — 4. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Platinoxyd. CLEMENTI. — Braunschwarzes, sehr schweres amorphes Pulver, TOPSÖE, geruch- u. geschmacklos. LASSAIGNE. — Verliert bei längerem Erhitzen auf 100° sehr wenig Jod, TOPSÖE, fängt bei 131° an Joddampf zu entwickeln und läßt endlich Platin. Auch bei vorsichtigem theilweisen Austreiben des Jods bleibt kein Jodür, sondern ein Gemenge von Jodid und Platin. — Unlöslich in Wasser. LASSAIGNE. Löst sich leicht mit schwach gelblicher Farbe in Natron oder kohlens. Natron. Die zur Trockne verdampften Lösungen geben beim Glühen den größeren Theil des Jods als solches ab. TOPSÖE. Ammoniak erzeugt zinnoberrothes $4NH^3, PtO^2, PtJ^4$ (III, 1108). KANE. Das Jodid löst sich in Ammoniak unter Bildung des Jodids einer Platinbase, in schwefliger Säure oder schwefligs. Alkalien unter Bildung von schwefligs. Platinoxydul, TOPSÖE, in wässrigem Chlor allmählich zu Wasserstoffplatinchlorid, entweder unter Freiwerden des Jods oder bei mehr Chlor unter Bildung von Chlorjod; kaltes Vitriolöl zersetzt nicht, beim Erhitzen entwickelt es Jod. — Verbindet sich mit anderen Jodmetallen zu krystallisirbaren Doppelsalzen. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 5, 334; 8, 712). Nur die Jodide der Alkalimetalle lösen leicht, andere Jodmetalle ziemlich spärlich. TOPSÖE. Löst sich in Weingeist mit gelbgrüner Farbe und unter einiger Zersetzung.

Jodsäure giebt mit Platinchloridlösung einen gelben, etwas in Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL.

D. *Wasserstoffplatinjodid.* — Kalte verdünnte Jodwasserstoffsäure, welche man längere Zeit mit Platinjodid digerirt, bildet eine schön purpurrothe Lösung, welche beim Verdunsten im Vacuum, LASSAIGNE, oder bei gelindem Abdampfen, TOPSÖE, Krystalle liefert. — Rothschwarze,

federförmig vereinigte Nadeln, LASSAIGNE, braune metallglänzende 6-seitige, anscheinend monoklinische Combinationen von einem Orthopinakoid (a), einer Hemipyramide (p) und einem Prisma (s), dessen eines Flächenpaar sehr untergeordnet ist und zuweilen fehlt, wonach die Krystalle auch triklinisch sein könnten. Das Orthopinakoid ist stets nach beiden Axen ausgebildet, daher die Tafelform. Die sechsseitigen Tafeln werden an der Hauptaxe von schief angesetzten Flächen der Hemipyramide begrenzt. Zwillinge mit einspringenden Winkeln häufig. Zwillingsaxe die Hauptaxe; Zusammensetzungsfläche das Orthopinakoid. a (vorn) : s (hinten) = *80°50′; a (hinten) : p = *76°30′; s (hinten) : p = *125°40′. Die Krystalle zerfließen an der Luft sogleich oberflächlich unter Verlust von Jodwasserstoff und Bildung eines matten schwarzen Ueberzuges von Platinjodid. TOPSÖE. Geruchlos, von etwas schrumpfendem, nicht saurem Geschmack. LASSAIGNE. — Entwickelt im trocknen Vacuum langsam etwas Jodwasserstoff, LASSAIGNE; verliert bei 100° vollständig Wasser und Jodwasserstoff, zusammen 36,65 Proc. betragend (Rechn. 37,21), und läßt Jodid. TOPSÖE. — Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser mit carmoisinrother Farbe, die Lösung setzt allmählich Platinjodid ab, schneller im Sonnenlicht und beim Verdünnen, LASSAIGNE, schneller beim Erwärmen. TOPSÖE. Chlor fällt Jod und Jodplatin, Alkalien bilden sogleich Doppelsalze. LASSAIGNE.

				TOPSÖE (Mittel). a.	b.
Pt	198	17,57		17,35	17,43
4 J	508	45,21	67,82	67,85	
2 J	254	22,61	37,22	36,65	
2H, 9 H^2O	164	14,61			
2HJ,PtJ^4,9H^2O	1124	100,00			

a war durch Abdampfen bei gelinder Wärme, b bei gewöhnlicher Temp. neben Kalk dargestellt. TOPSÖE. LASSAIGNE giebt die Formel des wasserfreien Salzes, scheint aber das Salz nicht analysirt zu haben.

Die *Platinjodiddoppelsalze* sind braun, metallglänzend, äußerst leicht löslich, zuweilen etwas zerfließlich, gewöhnlich jedoch luftbeständig. Die Lösungen sind carmoisinroth und zersetzen sich theilweise, die der Alkalimetalle jedoch in geringerem Grade. Sie verlieren schon weit unter 100° Jod. Schweflige Säure und schwefligs. Alkalien zersetzen momentan unter Bildung von schwefligs. Platinoxydul und Entfärbung. TOPSÖE.

Platin und Brom.

Kaltes Brom wirkt nicht auf Platin, BALARD, auch Bromdampf wirkt auf glühenden Platindraht nicht ein. LIEBIG.

A. *Platinbromür.* — Wasserstoffplatinbromid verliert langsam bei 100°, schneller gegen 200° Brom und Bromwasserstoff und läßt einen hellbraunen Rückstand von Bromür und unzersetztem Wasserstoffplatinbromid, welches letztere mit siedendem Wasser ausgezogen wird. — Braungrüne, pulvrige Masse, welche bei 100° nicht an Gewicht verliert, bei längerem Erhitzen auf 200° wenig (aber doch etwas) zersetzt wird, ja selbst kurzes Erhitzen auf 240° ohne Zersetzung verträgt. — Unlöslich

in Wasser, löslich mit braunrother Farbe in wässrigem Bromwasserstoff, wenig mit gelber Farbe in Bromkaliumlösung. TOPSÖE (*Overs. o. K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1868, 125; *J. B.* 1868, 274).

			TOPSÖE.
Pt	198	55,31	55,52
2 Br	160	44,69	44,27
$PtBr^2$	358	100,00	99,79

Die Verbindung hält meist etwas freies Platin, da sie, noch bevor alles Wasserstoffplatinbromid zersetzt ist, Brom abgiebt. TOPSÖE.

Platinbromid scheint noch nicht dargestellt. Nach BALARD liefert die Lösung von Platin in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure beim Abdampfen (bei 70° BONSDORFF) Platinbromid, aber nach TOPSÖE bildet sich bei überschüssiger Salpetersäure Stickoxydplatinbromid, $2NOBr, PtBr^4$, (III, 1109), bei überschüssigem Bromwasserstoff Wasserstoffplatinbromid. Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 86) erhält man durch Fällen von schwefels. Platinoxyd mit bromsaurem Baryt ein gelbes Filtrat, das beim Verdunsten im Wasserbade bald Sauerstoff und Bromdampf entwickelt, und schließlich zu braunem krystallischem Platinbromid erstarrt. Diese Bildungsweise dürfte schwer verständlich sein. S. M. J.

B. *Wasserstoffplatinbromid.* — Man löst Platin in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, dampft die Lösung mehrmals mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure, jedoch nicht zur Trockne ein und läßt die jetzt nicht mehr rothgelbe, sondern schön carmoisinrothe Flüssigkeit neben gebranntem Kalk verdunsten. — Schöne klare carmoisinrothe monoklinische Krystalle. Gewöhnlich treten jedoch nur Flächen eines Prismas und des basischen Pinakoids auf. — Neben Chlorcalcium werden die blanken Flächen allmählich durch Verlust von Bromwasserstoff matt. — Schmilzt unter 100°, Bromwasserstoff, Brom und Wasser abgebend, wird dann bei 100° allmählich zu einem festen Gemenge von Bromür mit Wasserstoffplatinbromid. Vergl. A. — Zerfließt augenblicklich an der Luft. Außerordentlich leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. TOPSÖE.

	Neben Schwefelsäure.		TOPSÖE (Mittel).
Pt	198	23,51	23,55
6 Br	480	57,00	57,23
H^2, 9 H^2O	164	19,49	
$2HBr,PtBr^4,9H^2O$	842	100,00	

Platin und Chlor.

Wasserfreies tropfbares Chlor wirkt auf Platindraht nicht ein. KEMP. Wässriges Chlor löst das Platin langsam.

A. *Platinchlorür.* — 1. Man erhitzt das zur Trockne abgedampfte und gepulverte Wasserstoffplatinchlorid in einer Porcellanschale unter öfterem Umrühren bis zur Schmelzhitze des Zinns. BERZELIUS. VAUQUELIN entzieht das etwa unzersetzt gebliebene Wasserstoffplatinchlorid durch Wasser. — 2. Erhitzt man so gelinde, daß ein größerer Theil des Wasserstoffplatinchlorids unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in Wasser zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit, weil das Platinchlorür durch Vermittlung des Wasserstoffplatinchlorids in Wasser lös-

lich wird. Ersteres fällt beim Abdampfen der Lösung einem um so größeren Theile nach als braunes Pulver nieder, je mehr man die Flüssigkeit concentrirt, und wenn man zur Trockne abdampft und mit kaltem Wasser auszieht, so bleibt fast alles braune Pulver ungelöst. Dieses hat, seiner verschiedenen Farbe ungeachtet, mit dem grüngrauen Platinchlorür einerlei Zusammensetzung, zeigt sich aber viel leichter in Salzsäure löslich. Es löst sich nach dem Abgießen der Flüssigkeit, welche das Wasserstoffplatinchlorid hält, nicht mehr in Wasser, aber in der Flüssigkeit löst es sich wieder beim Erwärmen und Wasserzusatz. MAGNUS (*Pogg.* 14, 239). — 3. Man erhitzt Platinschwamm im trocknen Chlorstrom auf 240 bis 250°. Bei 200° findet fast keine Einwirkung statt, bei 300° ist die Ausbeute nicht größer. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 351; *J. B.* 1870, 381). — Nach (2) braunes, nach (1) grüngraues Pulver, welches sich, gleich einem fetten Körper, kaum mit Wasser benetzen läßt. BERZELIUS. — Spec. Gew. 5,87. BÖDEKER. — Zersetzt sich in der Hitze in Chlor und Platin. Wässriges Kali bildet Platinoxydulhydrat und Chlorkalium, kochende Salpetersalzsäure und bei Zutritt der Luft auch Salzsäure bilden Wasserstoffplatinchlorid. Unveränderlich in Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	MAGNUS.		VAUQUELIN.
			(1)	(1)	(2)	(1)
Pt	198	73,61	73,3	73,62	74,05	72,5
2 Cl	71	26,39	26,7	26,38	25,95	27,5
$PtCl^2$	269	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0

B. *Platinchlorid.* — Man vermischt die wässrige Lösung von 1 At. Wasserstoffplatinchlorid mit einer Lösung von 2 At. salpeters. Silberoxyd, wobei neben dem gelben unlöslichen Silberplatinchlorür (s. unten) eine gelbrothe silberfreie Flüssigkeit entsteht, die nach dem Eindampfen, wobei reichliche Säuredämpfe entweichen, neben Schwefelsäure verdunstet, schöne rothe, wohl ausgebildete, anscheinend monoklinische Krystalle von gewässertem Platinchlorid liefert. NORTON. Bei der Zusammensetzung des Silberplatinchlorürs, $AgCl,PtCl^2$, ist es ganz unverständlich, wie das Filtrat bei obigen Verhältnissen gleichzeitig silberfrei und platinhaltig sein kann. S. M. J. — Verliert bei 100° etwa 16 Proc. Wasser (4 At. = 16,75). Bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen bleibt Platinchlorür. — Zerfließt nicht, verwittert im Gegentheil etwas an trockner Luft. Selbst die conc. Lösung wird durch Salmiak nicht gefällt. Erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen beginnt allmählich Ausscheidung von Ammoniumplatinchlorid. NORTON (*J. pr. Chem.* 110, 469; 113, 365).

	Neben Vitriolöl.		NORTON.
Pt	198	46,05	45,5
4 Cl	142	33,02	32,8
5 H^2O	90	20,93	21,6
$PtCl^4,5H^2O$	430	100,00	99,9

C. *Platinoxychlorür.* — Man kocht Platinchloridlösung mit conc. Schwefelsäure fast zur Trockne ein, wobei viel Chlorwasserstoff entweicht und ein schwarzes Pulver bleibt, mit Wasser zu waschen. Die Flüssigkeit hält schwefels. Platinoxyd und Wasserstoffplatinchlorid. — Wasserfrei; giebt bei

Rothgluth Chlor und Sauerstoff ab und läßt Platin. Scheint in Kalilauge löslich zu sein. Ammoniak verwandelt in einen explodirenden Körper. Salzsäure löst als Wasserstoffplatinchlorür. KANE (*Phil. Trans.* 1842, 298).

			KANE.
4 Pt	792	86,94	87,14
3 O	48	5,28	
2 Cl	71	7,78	7,54
$3PtO,PtCl^2$	911	100,00	

D. *Wasserstoffplatinchlorür.* — Durch Auflösen des Platinchlorürs in kochender conc. Salzsäure bei abgehaltener Luft. BERZELIUS, VAUQUELIN. Das braune Platinchlorür löst sich viel leichter, als das graue. MAGNUS. Die purpurrothe Lösung läßt beim Abdampfen braunes, in Wasser unlösliches Platinchlorür; Natron fällt aus ihr schwarzes Oxydulhydrat. VAUQUELIN.

E. *Wasserstoffplatinchlorid.* — Gewöhnlich *Platinchlorid* genannt. — 1. Man löst Platin in conc. Salpetersalzsäure und entfernt durch Zusatz von Salzsäure und Erhitzen alle Salpetersäure. Nach MILLON (*Compt. rend.* 14, 906) ist zur Auflösung die Gegenwart von salpetriger Säure erforderlich; Platinschwamm wird selbst bei 125° durch ein salpetrigsäurefreies Gemisch von Salpetersäure und chlors. Kali nicht angegriffen und durch kalte verdünnte Salpetersalzsäure erst bei Zusatz von salpetrigs. Kali. — Sehr überschüssige Salpetersalzsäure, ROGERS u. BOYÉ, oder rauchende Salpetersäure, WEBER, erzeugen Stickoxydplatinchlorid. — 2. Man leitet Chlor durch in siedendem Wasser vertheiltes Ammoniumplatinchlorid, bis alles Ammoniak zerstört ist, und dampft ab. VAUQUELIN. — Die nach (1) erhaltene Lösung gesteht nach dem Abdampfen und Erkälten zu concentrisch vereinigten braunrothen Nadeln, MATHER (*Sill. Am. J.* 27, 262), auch neben Kalk und Vitriolöl liefert sie braunrothe sehr zerfließliche Prismen von der Zusammensetzung $2HCl,PtCl^4,6H^2O$. WEBER (*Berl. Akad. Ber.* 1867, 77; *J. B.* 1867, 319). Diese verlieren beim Erhitzen die Salzsäure und das Wasser nur schwierig und erst nahe bei der Temp., bei welcher zugleich Platinchlorür gebildet wird. WEBER. Sie verlieren zwar bei 110° Chlorwasserstoff, aber zugleich auch Chlor; da der nicht zersetzte Antheil auch jetzt noch Wasserstoffplatinchlorid ist, so läßt sich ein salzsäurefreies Platinchlorid, $PtCl^4$, auf diesem Wege nicht erhalten. Auch nicht durch Abdampfen mit überschüssiger unterchloriger Säure, welche nicht zersetzend einwirkt. TOPSÖE (*Resumé du bull. de la soc. r. Dan. des sciences* 1868). Bei stärkerer Hitze werden Platinchlorür und Platin erhalten. — Löst sich (in theilweise oder ganz entwässertem Zustande?) in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung röthet Lackmus und ist rothgelb. Eine braune Farbe kann von Platinchlorür oder auch von einem Iridiumgehalt herrühren. BERZELIUS. — Die Lösung des (entwässerten) Wasserstoffplatinchlorids in absolutem Weingeist läßt im Vacuum rothgelbe Krystalle der Verbindung $(C^2H^5.O.H)^2,PtCl^4$. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 362). Die weingeistige Lösung verliert beim Aufbewahren die Eigenschaft Kalisalze zu fällen durch Bildung von ZEISE's entzündlichem Platinchlorid (IV, 589) und a. Prod. — Die ätherische Lösung entfärbt sich am Lichte (IV, 541). — Die wässrige Lösung färbt sich beim Einleiten von schwefliger Säure dunkelbraun und giebt dann mit Ammoniak das grüne Platodiammoniumplatinchlorür von MAGNUS (UU, b); durch längeres Einleiten, Kochen oder Stehen wird sie entfärbt, ist dann nicht mehr durch Am-

moniaksalze fällbar und hält schwefligs. Platinoxydul. Vergl. auch schwefligsaures Platinoxyd (III, 1077). Wie schweflige Säure wirken auch schwefligs. Ammoniak und Kali. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 23. — *Pogg.* 17, 108). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82). Die wässrige Lösung wird im Dunkeln weder durch überschüssiges kohlens. Natron noch durch Kalk gefällt, setzt aber im Lichte (zum Theil chlorhaltige) Verbindungen des Platinoxyds mit Natron oder Kalk ab. S. u. vergl. übrigens Platinoxydsalze (III, 1071).

			WEBER (Mittel).	MATHER.	JÖRGENSEN.
Pt	198	38,00	37,77	36,91	38,15
2 H	2	0,39			
6 Cl	213	40,88	40,53		40,67
6 H^2O	108	20,73			
$2HCl,PtCl^4,6H^2O$	521	100,00			

Auch TOPSÖE fand dieselbe Zusammensetzung. MATHER gab die Formel $PtCl^4$, $10H^2O$, bestimmte aber nur das Platin, so wahrscheinlich auch BOEDEKER (*Dessen Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammens. bei festen u. liquiden Stoffen*, Leipzig 1860; *J. B.* 1860, 17), welcher die Formel $PtCl^4,8H^2O$ (Rechn. 40,91 Pt), das spec. Gew. zu 2,431 angab, und PROTOPOPOW (*Zeitschr. Chem.* [2] 7, 616), welcher die Formel von MATHER wieder aufnahm.

F. *Kohlenoxyd-Platinchlorür.* — Verwandelt man Platinschwamm in einem 1 m langen, 1 bis 1,5 cm weiten Glasrohre, welches im Oelbade liegt, durch Erhitzen im trocknen Chlorstrome auf 240 bis 250° in Platinchlorür und erhitzt dieses ebenso in trocknem Kohlenoxydgase oder in einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure, so erhält man ein theils krystallisches, theils flockiges oder geschmolzenes gelbes Gemisch von b und c, welches durch die kleinste Spur Feuchtigkeit unter Platinabscheidung geschwärzt, durch Wasserzusatz lebhaft in Chlorwasserstoff, Kohlensäure und chlorhaltigen Platinmohr zersetzt wird. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 15, 100; 21, 350; *J. B.* 1868, 174, 277; 1870, 381). — a. $CO,PtCl^2$. *Chloroplatinite de carbonyle.* SCHÜTZENBERGER. — Man erhitzt das so erhaltene Rohproduct auf 250 bis 260° in einem langsamen Strom von trockner Kohlensäure, wobei b und c Kohlenoxyd verlieren. Goldgelbe lange schöne Nadeln, welche bei 194° schmelzen und bei 240° in trockner Kohlensäure sublimiren. Sie nehmen bei 250° Kohlenoxyd auf und gehen in c über, bei 300 bis 400° zersetzen sie sich in Kohlenoxychlorid und Platin. — Chlorkohlenstoff, CCl^4, löst in der Hitze und setzt die Verbindung beim Erkalten in Nadeln ab. Wasser zersetzt augenblicklich in Salzsäure, Kohlensäure und Platin: $CO,PtCl^2 + H^2O = CO^2 + Pt + 2HCl$. Jedoch ist die Zersetzung verwickelter, da etwa 26 Proc. des Platins gelöst bleiben und nur zum kleinsten Theil durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können. Weingeist zersetzt unter Abscheidung von Platin und wahrscheinlich unter Bildung von Chlorkohlensäureäther. SCHÜTZENBERGER. — b. $2CO,PtCl^2$. *Chloroplatinite de dicarbonyle.* SCHÜTZENBERGER. — 1. Man erhitzt das Rohproduct oder a im trocknen Kohlenoxydstrome auf 150°, bei welcher Temp. b langsam in weißen Nadeln sublimirt. — 2. Man läßt den am schwierigsten löslichen Antheil des Rohproducts aus Chlorkohlenstoff, CCl^4, krystallisiren. — Schmilzt bei 142° zur gelben durchsichtigen Flüssigkeit, die zu langen schönen Nadeln erstarrt. Verliert bei 210° Kohlenoxyd und geht in c über, in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd

erfolgt diese Umwandlung weit schwieriger. Bei 150° im trocknen Chlorstrome entstehen Kohlenoxychlorid und eine rothe geschmolzene Masse, welche erst bei 120° erstarrt und dieselbe Zusammensetzung wie a hat. (Gef. 66,4 Proc. Pt, 22,4 Cl, Rechn. für $CO,PtCl^2$ = 66,67 u. 23,90). — Feuchtigkeit schwärzt die Verbindung sogleich unter Abscheidung von Platin, Wasser zersetzt sie in Chlorwasserstoff, Platin, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $2CO,PtCl^2 + H^2O = 2HCl + Pt + CO + CO^2$. Chlorkohlenstoff, CCl^4, löst sie unverändert, doch weit schwieriger als c. SCHÜTZENBERGER. — c. $3CO,2PtCl^2$. *Chloroplatinite de sesquicarbonyle.* SCHÜTZENBERGER. — 1. Man zieht das Rohproduct, welches hauptsächlich aus dieser Verbindung besteht, mit kochendem Chlorkohlenstoff, CCl^4, aus, läßt krystallisiren und trocknet in trockner Kohlensäure bei 50°, um anhängenden Chlorkohlenstoff zu entfernen. — 2. Man erhitzt a oder b in trocknem Kohlenoxyd auf 250°. — Feine orangegelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen und bei 250° unter Angabe von Kohlenoxyd in a übergehen, jedoch in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd weit beständiger sind. — Wasser und Weingeist zersetzen unter Abscheidung von Platin, vielleicht nach der Gleichung: $3CO,2PtCl^2 + 2H^2O = 4HCl + 2Pt + CO + 2CO^2$. SCHÜTZENBERGER.

	a.		SCHÜTZENBERGER.		b.		SCHÜTZENBERGER. (1)	SCHÜTZENBERGER. (2)
C	12	4,04	4,34	2 C	24	7,39	7,11	
O	16	5,39		2 O	32	9,85		
Pt	198	66,67	66,2	Pt	198	60,92	60,81	60,87
2 Cl	71	23,90		2 Cl	71	21,84		22,70
$CO,PtCl^2$	297	100,00		$2CO,PtCl^2$	325	100,00		

	c.		SCHÜTZENBERGER. (1)
3 C	36	5,72	5,3
3 O	48	7,62	
2 Pt	396	63,79	63,6
4 Cl	142	22,87	22,9
$3CO,2PtCl^2$	622	100,00	

G. *Phosphorchlorür-Platinchlorür.* — a. $PCl^3,PtCl^2$. *Chlorure phosphoplatineux.* SCHÜTZENBERGER. — Platinschwamm wird bei etwa 200° von Phosphorchlorid angegriffen. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 47; *J. B.* 1861, 114). Vergl. J. — Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben 1 At. schwammiges Platin, welches in heißer Luft getrocknet ist, mit 1 At. reinem, von Chlorür und Oxychlorid durch trockne Luft bei 110° befreitem Phosphorchlorid auf 250°. Die Reaction geht schnell von statten unter Bildung eines rothbraunen Körpers, der zu einem das Glas nicht benetzenden Oele schmilzt, jedoch ist, um die letzten Spuren des Phosphorchlorids zur Absorption zu bringen, halbstündiges Erhitzen unter Umschütteln nöthig. Hierbei entsteht kein Destillat (vergl. J), auch wird kein Chlor frei. Man gießt von wenig unangegriffenem Platin in eine Platinschale ab, erhitzt die rothbraune spröde strahlige Krystallmasse im trocknen Luftstrome auf etwa 200°, wobei sich wieder etwas Platinpulver abscheidet und löst in heißem Benzol, aus dem die Verbindung in kastanienbraunen schönen Nadeln anschießt. — Schmilzt gegen 170°, doch nicht ohne beginnende Zersetzung. Werden 400 g im Porcellantiegel geschmolzen, so erhält man durch theilweises Erstarrenlassen und Abgießen

des nicht Erstarrten eine Krystallkruste mit Nadeln von 3 bis 5 mm Länge. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht Phosphorchlorür, während Platinchlorür bleibt; bei raschem Erhitzen entwickelt sich Phosphorchlorid, dessen Dämpfe etwas Platinphosphorchlorür mit fortreißen, und Platin bleibt. — Löst sich reichlich in heißem Benzol und Toluol, auch in Chlorkohlenstoff, CCl^4, und reinem Chloroform und krystallisirt daraus beim Erkalten unverändert. Ueber Chlorcalcium getrocknetes Handelschloroform greift unter Chlorwasserstoffentwicklung an; wird das Chloroform aber zuvor mit Phosphorchlorür, dann mit Wasser behandelt und neben Chlorcalcium getrocknet, so wirkt es einfach lösend. — Zerfließt an feuchter Luft unter Bildung von Salzsäuredämpfen; Wasser löst schnell zu Salzsäure und platinchlorürphosphoriger Säure a. $PCl^3,PtCl^2 + 3H^2O = 3HCl + PtCl^2,PO^3H^3$. Alkohole wirken entsprechend unter Bildung von Chlorwasserstoff und Aethern der platinchlorürphosphorigen Säure a. Essigsäure liefert Chloracetyl und platinchlorürphosphorige Säure. Chlor verwandelt in gelinder Wärme in Platinchlorid-Phosphorchlorür. Trocknes Ammoniak, in die Benzollösung geleitet, liefert einen weißen, in Wasser löslichen Körper. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 482).

			SCHÜTZENBERGER. (Mittel).
P	31	7,62	7,45
Pt	198	48,71	48,46
5 Cl	177,5	43,67	43,57
$PCl^3,PtCl^2$	406,5	100,00	99,48

b. $2PCl^3,PtCl^2$. — *Chlorure phosphorplatinique.* SCHÜTZENBERGER. — 1. Man löst a, oder das bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Platin entstehende Rohproduct in überschüssigem heißem Phosphorchlorür, gießt die gelbe Lösung noch heiß ab, wäscht die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit etwas kaltem Benzol oder Chloroform und trocknet sie im Luftstrom bei 100°. — 2. Man vermischt die Lösung von 1 At. der Verbindung a in heißem Benzol mit 1 At. Phosphorchlorür. — 3. Die Verbindungen $CO,PtCl^2$ und $2CO,PtCl^2$ entwickeln bei Zusatz von überschüssigem Phosphorchlorür Kohlenoxyd und erzeugen Krystalle dieser Verbindung b. — Zeisiggelbe, ziemlich große, anscheinend monoklinische Krystalle, welche gegen 160° schmelzen und sich bei höherer Temp. unter Abgabe von Phosphorchlorür zerlegen. — Sie lösen sich unverändert in Phosphorchlorür, Chlorkohlenstoff, CCl^4, Chloroform, Benzol und Toluol. Wasser zersetzt lebhaft unter Bildung von Chlorwasserstoff und platinchlorürphosphoriger Säure b ($2PCl^3,PtCl^2 + 6H^2O = 6HCl + 2H^3.O^3.P,PtCl^2$); steigt hierbei die Temp. über 10 bis 12°, so wird die platinchlorürphosphorige Säure c gebildet. S. unten. Alkohole bewirken, dem Wasser entsprechend, die Bildung von Chlorwasserstoff und Aethern der platinchlorürphosphorigen Säure b. SCHÜTZENBERGER.

			SCHÜTZENBERGER. (Mittel).
P	62	11,40	11,38
Pt	198	36,40	35,98
8 Cl	284	52,20	52,29
$2PCl^3,PtCl^2$	544	100,00	99,65

H. *Phosphorchlorür-Platinchlorid.* $PCl^3,PtCl^4$. — Man erwärmt die gepulverte Verbindung G,a gelinde im trocknen Chlorstrom, wobei sie sich in ein orangegelbes Pulver verwandelt, das sich unter 200° leicht in Phosphorchlorür und Platinchlorid [?] zersetzt. SCHÜTZENBERGER.

J. *Phosphorchlorid-Platinchlorid.* — *Chlorophosphate platinique.* BAUDRIMONT. — Platinschwamm löst sich bei Einwirkung von Phosphorchlorid in der Wärme, während Phosphorchlorür destillirt. $4PCl^5 + Pt = 2PCl^5,PtCl^4 + 2PCl^3$. Vgl. G, a (III, 1085). Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich sowohl das überschüssige Phosphorchlorid, als auch unter theilweiser Zersetzung die Platinverbindung. Letztere verdichtet sich in der Retorte und in dem Retortenhalse in Form von schön okergelben Krusten, welche man 24 Stunden in einer trocknen Retorte auf 200 bis 220° so erwärmt, daß keine Tropfen des verflüchtigten Theils zurückfallen, und dann sogleich in verschließbare Gefäße bringt. In der sehr schwierig rein zu erhaltenden Verbindung deuten weiße Puncte auf eingemengtes Phosphorchlorid, schwarze auf reducirtes Platin. — Amorph, okergelb, raucht stark an der Luft, zersetzt sich über 300° theilweise in Phosphorchlorid, Platin und Chlor, jedoch verflüchtigt sich der größere Theil unzersetzt. — Wasser zersetzt heftig unter Bildung von Phosphorsäure, Salzsäure und Wasserstoffplatinchlorid. Ammoniak, zur Lösung gesetzt, erzeugt kein Ammoniumplatinchlorid [daher die Zersetzung durch Wasser anders verlaufen dürfte, S. M. J.], sondern einen weißen, flockigen Niederschlag, der Platin, Phosphorsäure und Ammoniak hält. BAUDRIMONT (an unter G, a angeg. O.).

	Bei 200°.		BAUDRIMONT.
2 Pt	62	8,19	
P	198	26,16	27,43
14 Cl	497	65,65	
$2PCl^5,PtCl^4$	757	100,00	

K. *Platinchlorürphosphorige Säure.* — a. $H^3.O^3.P,PtCl^2$. — *Acide phosphorplatineux.* SCHÜTZENBERGER. — Man löst Platinphosphorchlorür a (III, 1085) in Wasser und verdunstet im Vacuum neben Vitriolöl und Kalk. $PtCl^2,PCl^3 + 3H^2O = H^3.O^3.P,PtCl^2 + 3HCl$. — Orangegelbe prismatische sehr zerfließliche Krystalle von saurem und metallischem Geschmack. — Dreibasisch. Giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag von nicht ganz constanter Zusammensetzung, mit neutralem und basischem essigs. Bleioxyd gelbe Niederschläge. Alkalisalze sind nicht darstellbar, weil die Lösung der Säure sich beim Neutralisiren mit Alkalien oder kohlens. Alkalien sogleich schwärzt und mit Weingeist dann einen schwarzen flockigen chlorfreien Niederschlag giebt. Vergl. Platin u. Kalium. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 493). — b. $2H^3.O^3.P,PtCl^2$. — *Acide phosphoplatinique.* SCHÜTZENBERGER. — Man läßt Platinphosphorchlorür b in einer offenen Schale neben Wasser bei niederer Temperatur zerfließen und verdunstet im Vacuum neben Kalk und Vitriolöl. $PtCl^2,2PCl^3+6H^2O = 2H^3.O^3.P,PtCl^2 + 6HCl$. Die Darstellung gelingt nur im Winter, da die Säure schon über 11 bis 12° 1 At. Chlorwasserstoff verliert und zu L, a wird. — Hellgelbe Nadeln, ungemein leicht löslich und zerfließlich. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 18, 153).

	a.		SCHÜTZENBERGER.		b.		SCHÜTZENBERGER (Mittel).
P	31	8,85	8,94	2 P	62	14,32	14,41
Pt	198	56,28	55,27	Pt	198	45,73	45,36
2 Cl	71	20,28	20,00	2 Cl	71	16,39	16,20
3 H	3	0,85		6 H	6	1,39	
3 O	48	13,71		6 O	96	22,17	
$H^3.O^3.P,PtCl^2$	351	100,00		$2H^3.O^3.P,PtCl^2$	433	100,00	

L. *Platinoxychlorürphosphorigsäure-Anhydrid.* — a. $H^5.O^5.P^2.O.PtCl$. — Bildet sich bei Darstellung von K,b bei der geringsten Temperaturerhöhung: $2 H^3.O^3.P, PtCl^2 = H^5.O^5.P^2.O.Pt.Cl + HCl$. — Farblose Krystalle, weniger zerfließlich als K,b. — Verliert bei 150° 1 At. Wasser und geht in b über. Giebt mit Silbersalpeter einen gelblich weißen Niederschlag. SCHÜTZENBERGER. — b. $H^3.O^3.P^2O.O.PtCl$. — Beim Erhitzen von a auf etwa 150°. Hellgelbes, nicht zerfließliches Pulver, in Wasser löslich. — Giebt mit Silbersalpeter einen weißen Niederschlag. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 18, 154).

			SCHÜTZENBERGER (Mittel).
2 P	62	15,64	14,97
Pt	198	49,94	49,13
Cl	35,5	8,95	9,29
5 H	5	1,26	
6 O	96	24,21	
$H^5.O^5.P^2.O.PtCl$	396,5	100,00	

			SCHÜTZENBERGER.
2 P	62	16,38	16,85
Pt	198	52,31	52,50
Cl	35,5	9,38	9,46
3 H	3	0,79	
5 O	80	21,14	
$H^3.O^3.P^2O.O.PtCl$	378,5	100,00	

Aus der Lösung des Platins in Salpetersalzsäure fällt Schwefelwasserstoff ein Gemisch von Schwefelplatin und Chlorplatin, welches beim Erhitzen stellenweise verpufft. BERZELIUS (*Lehrb.*)

M. *Platinchloridjodid.* — a. $PtCl^2J^2$? — Man löst Platin zugleich mit 4 At. Jod in Salpetersalzsäure, verdampft vorsichtig im Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, und läßt neben Vitriolöl erkalten. — Große ziegelrothe, sehr zerfließliche Säulen. — Schmilzt schon unter 100° zur leicht beweglichen rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit. — Chlorkalium und Salmiak fällen Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, während Jodkalium und Jodammonium in Lösung bleiben. Wässriges Jodkalium färbt die Lösung tiefroth. Chlorjod zersetzt sie unter Bildung von Platinchlorid und freiem Jod: $PtCl^2J^2 + 2JCl = PtCl^4 + 4J$. KÄMMERER (*Ann. Pharm.* 148, 329; *J. B.* 1868, 272).

			KÄMMERER.
Pt	197	37,74	37,74
Cl^2J^2	325	62,26	61,64
? $PtCl^2J^2$	522	100,00	99,38

Chlor und Jod wurden zusammen als Silberverbindung gewogen, ihr gegenseitiges Verhältniß aber nicht bestimmt. Da außerdem nicht dargethan zu sein scheint, daß die Verbindung wasserfrei ist, so sind auch andere Formeln möglich. S. M. J.

b. $PtClJ^3$. — Man verdampft Wasserstoffplatinchlorid mit einem Ueberschuß von Jodwasserstoffsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 149°, wobei Salzsäure, dann überschüssiger Jodwasserstoff nebst etwas Chlorjod entweichen. MATHER (*Sill. Am. J.* 27, 257). Zuletzt wird mit Wasser gewaschen. Ein zu großer Ueberschuß von Jodwasserstoffsäure würde Wasserstoffplatinjodid bilden. TOPSÖE (*Overs. over K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1869, 79; *J. B.* 1870, 388). — Schwarzes Pulver, MATHER, dem Platinjodid durchaus ähnlich. TOPSÖE. — Entwickelt zwischen 205 und 315° Dämpfe von Chlorjod und Jod und läßt Platinschwamm. Löst sich mit rother Farbe in Kali, daraus durch Schwefelsäure unverändert fällbar. Nicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. MATHER. Verhält sich gegen Ammoniak, schweflige Säure und schwefligs. Alkalien wie Platinjodid. TOPSÖE.

			Mather. (Mittel.)	Topsöe. (Mittel.)
Pt	198	32,22	31,76	31,38
Cl	35,5	5,78	7,03	6,80
3 J	381	62,00	59,61	60,62
$PtClJ^3$	614,5	100,00	98,40	98,80

Platin und Fluor.

Fluorplatin? — Tropft man in die möglichst säurefreie Lösung des Wasserstoffplatinchlorids so lange Fluorkaliumlösung, wie Kaliumplatinchlorid niederfällt [Ist die Zersetzung: $3(2HCl,PtCl^4) + 4KF = 2(2KCl,PtCl^4) + PtF^4 + 6HCl$ möglich? S. M. J.], filtrirt, dampft ab, nimmt in Weingeist auf, wobei noch etwas Kaliumplatinchlorid zurückbleibt, und dampft die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt wieder ab, so bleibt bei schwachem Erhitzen eine nicht krystallische gelbe klare Masse, welche sich wieder völlig in Wasser löst. Dagegen wird die Masse bei 60° dunkelbraun und läßt beim Auflösen in Wasser ein braunes basisches Salz zurück. — Verbindet sich mit den Fluormetallen der Alkalien zu Fluorsalzen. Berzelius.

Platin und Stickstoff.

A. *Saures salpetrigsaures Platinoxydul.* $2H.O.NO,Pt.O^2.(NO)^2$? — Man versetzt salpetrigs. Platinoxydul-Baryt mit der zum Ausfällen des Baryts genau hinreichenden Menge Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat im Vacuum, wobei die anfangs grünliche Flüssigkeit undeutliche mikroskopische rothe Prismen läßt. — Löslich mit saurer Reaction in Wasser zur schwach gelben, in Weingeist zur farblosen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung wird durch Chlorkalium nicht gefällt. Sie verhält sich übrigens wie salpetrigs. Platinoxydul-Kali. Hält 56,76 Proc. Platinoxydul (Rechn. 55,16). Lang (*J. pr. Chem.* 83, 419; *J. B.* 1861, 319).

B. *Salpetersaures Platinoxydul.* — Das Platinoxydulhydrat löst sich in verdünnter Salpetersäure mit grünbrauner Farbe, welche beim Abdampfen bis zur Trockne fast schwarz wird. Diese Lösung enthält jedoch auch Oxyd, in um so größerer Menge, je mehr die Säure vorherrscht. Berzelius.

C. *Salpetersaures Platinoxyd.* — 1. Man löst Platinoxydhydrat in Salpetersäure. — 2. Man zersetzt schwefels. Platinoxyd durch salpeters. Baryt und filtrirt. — 3. Man fügt zu Wasserstoffplatinchlorid so lange Salpeter, als sich Kaliumplatinchlorid absetzt: $3(2HCl,PtCl^4) + 4K.O.NO^2 = 2(2KCl,PtCl^4) + Pt.O^4.(NO^2)^4 + 6HCl$ [? S. M. J.]. Die abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit läßt beim Abdampfen eine honigdicke Masse, welche nach stärkerem Erhitzen sich in Wasser unter Zurücklassung eines basischen Salzes nur theilweise löst. Berzelius.

D. *Platinoxydulhydrat-Ammoniak.* — a. $[2NH^3,Pt].(OH)^2$. — *α. Reiset's 2te Base*; *Platosamin*, Gerhardt; in diesem Handbuch: *Platosammoniumoxydhydrat.* — *Platammoniumoxydhydrat*, Kolbe u. Grimm. — Ein Körper von der Zusammensetzung des *wasserfreien Oxydes* bleibt beim Erhitzen von c auf 110° als graue Masse, die sich in einer Retorte bei 195° ruhig in Stickstoff, Ammoniak, Wasser und Platin zerlegt. $3(2NH^3,PtO) = 2N + 3Pt + 4NH^3 + 3H^2O$. Gef. 3,7 Proc. N (Rechn. 3,76). Bei Luftzutritt erglüht sie unter Zischen, wenn sie an einem Puncte auf 200° erhitzt wird. — Unlöslich in Wasser und Ammoniak. Liefert mit Säuren verpuffende, in

Wasser unlösliche, übrigens nicht näher untersuchte Salze. REISET. — Das *Oxydhydrat* wird aus dem schwefels. Salze durch Barytwasser erhalten, ist sehr löslich und leicht krystallisirbar. Die Lösung reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus, zieht Kohlensäure aus der Luft an, neutralisirt die Säuren und zersetzt Metallsalze, wobei die Niederschläge meist aus Doppelverbindungen bestehen. ODLING (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 685). ODLING giebt nicht an, wie das zur Darstellung des schwefels. Salzes angewandte Chlorid bereitet wurde. Doch deutet die von ihm hervorgehobene sehr große Schwerlöslichkeit auf das Chlorid von *a*. S. M. J. — Die Platosammoniumsalze werden gewöhnlich direct oder indirect aus dem Chloride (III, 1114) dargestellt, welches letztere, so wie auch andere Salze dieser Reihe beim Erhitzen der entsprechenden Platodiammoniumsalze durch Verlust von 2 At. Ammoniak entstehen. Umgekehrt nehmen mehrere Platosammoniumsalze beim Kochen ihrer Lösungen mit Ammoniak 2 At. Ammoniak auf und gehen in Platodiammoniumsalze über. Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Eisenchlorid, Natriumplatinchlorid und andere Oxydationsmittel verwandeln die Platosammoniumverbindungen in Platinammoniumverbindungen. Andere Reactionen s. besonders beim salpeters. Salz. — *β*. *Platosemidiammoniumoxydhydrat*. CLEVE. — Nicht für sich bekannt. Die Salze sind mit den Platosammoniumsalzen isomer. — Sie werden direct oder indirect aus dem Chloride dargestellt. — Das Jodid, Chlorid und das Bromid nehmen beim Kochen mit Ammoniak 2 At. Ammoniak auf und liefern Platodiammoniumsalze. CLEVE. — Durch oxydirende Einwirkungen gehen die Salze in Platinsemidiammoniumsalze über, besonders hat auch Natriumplatinchlorid diese Wirkung. Andere Reactionen s. besonders beim salpeters. Salz (III, 1139) und beim Chloride (III, 1115). Die Isomerie der Salze von *α* und *β* erklären BLOMSTRAND und CLEVE durch die Annahme, daß in dem Chlorid *α* (und entsprechend in anderen Salzen) beide Chloratome mit dem Stickstoff des Ammoniaks, im Chlorid *β* das eine mit dem Ammoniak, das andere mit dem Platin verbunden sei. Diese Auffassung findet CLEVE (*Oefvers. af Vet. Akad. Förhandl.* 1870, 883. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *N.* 9, 71) durch die bei Einwirkung von Anilin und Aethylamin auf die Chloride der isomeren Basen entstehenden Producte bestätigt.

b. $[3NH^3,Pt].(OH)^2$. *Platomonodiammoniumoxydhydrat*, CLEVE. — Das Oxydhydrat ist nicht bekannt. Die Salze werden aus dem Platinchlorürdoppelsalz (III, 1123), gewöhnlich durch Behandeln mit Silbersalzen und Abfiltriren des gleichzeitig gebildeten Silberplatinchlorürs dargestellt. Nur wenige sind bekannt. Das Chlorid vereinigt sich direct mit Chlor zu Platinmonodiammoniumchlorid.

c. $[4NH^3,Pt].(OH)^2$; *Reiset's 1e Base. Platodiammoniumoxydhydrat*, BLOMSTRAND, so auch in diesem Handbuch. *Diplatosamin*. GERHARDT. *Ammon-Platammoniumoxydhydrat*. KOLBE und GRIMM. — Man fällt schwefels. Platodiammoniumoxyd (III, 1101) mit hinreichendem Barytwasser und verdampft das Filtrat bei abgehaltener Luft, zuletzt im Vacuum neben Vitriolöl, bis es zu einer aus weißen Nadeln bestehenden Masse erstarrt, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig wird. — Schmilzt bei 110°, verliert unter starkem Aufbrausen 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser und läßt $2NH^3$, PtO (s. a, *α*). — Zerfließt an der Luft. Die wässrige Lösung entwickelt selbst beim Kochen kein Ammoniak, schmeckt stark alkalisch, wirkt

ätzend wie Kali, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, fällt Silberoxyd aus Silbersalpeter, treibt Ammoniak aus und läßt sich bei TROMMER's Zuckerprobe statt Kali benutzen. REISET. Wenig löslich in Weingeist. PEYRONE. — Bildet mit Säuren neutrale Salze. REISET.

	Im Vacuum.		REISET (Mittel).
4 N	56	18,67	19,28
14 H	14	4,67	4,65
Pt	198	66,09	65,42
2 O	32	10,66	
$[4NH^3,Pt].O^2.H^2$	300	100,00	

Die *Platodiammoniumsalze* werden direct oder indirect aus dem Chloride (III, 1117) dargestellt. Letzteres, so wie mehrere andere Salze dieser Reihe entstehen beim Behandeln der Platosammoniumsalze mit Ammoniak. Vgl. a, *α*. Durch oxydirende Mittel, wie Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffplatinchlorid, Eisenchlorid, conc. Salpetersäure, Salpetersalzsäure werden sie in Platindiammoniumsalze übergeführt. Andere Reactionen s. besonders beim Chloride und salpeters. Salze (III, 1117 u. 1140).

E. *Platinoxydulhydrat-Ammoniak mit Platinamidür. Anhydro-hydrate of diplato-semidiammine.* CLEVE. — Platosemidiammoniumchlorid wird beim Kochen mit starker Natronlauge ohne Ammoniakentwicklung zum schmutzig weißen Pulver, welches anscheinend aus Pseudomorphosen nach dem Chlorid besteht, sich nicht in Wasser löst und beim Waschen schmutzig braun wird. $2[2NH^3,Pt].Cl^2 + 4Na.O.H = 4NaCl + [2NH^3,Pt].O^2.H^2,Pt(NH^2)^2 + 2H^2O$. — Läßt sich bei 100° trocknen; bei stärkerem Erhitzen explodirt es ziemlich heftig. — Salzsäure verwandelt in ein schmutzig gelbes Gemenge von Platosemidiammoniumchlorid und schwarzem Platinchlorüramidür-Ammoniak (III, 1119). Auch Schwefelsäure und Salpetersäure liefern die entsprechenden schwefels. oder salpeters. Salze als schwarze amorphe Pulver. Salpetersalzsäure bildet gelbes amorphes Platinchloridamidür-Ammoniak (III, 1123). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 53).

	Bei 100°.		CLEVE.
4 N	56	10,90	10,20
14 H	14	2,72	
2 Pt	396	77,04	76,11
3 O	48	9,34	
$[2NH^3,Pt].O^2.H^2,Pt(NH^2)^2,H^2O$	514	100,00	

Außerdem wurde 1,43 Proc. Chlor gefunden, wahrscheinlich von unzersetztem Chlorid herrührend. CLEVE. — BLOMSTRAND (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 678) ist geneigt, in E 2 At. Wasserstoff mehr anzunehmen, womit die Verbindung zu $[4NH^3,Pt^2].(OH)^2$, H^2O, also Diplatodiammoniumoxydhydrat werden würde. Hiergegen spricht nach CLEVE (*Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 54) 1. daß E mit Salzsäure Platosemidiammoniumchlorid liefert und zwar ohne Entwicklung von Wasserstoff und ohne reducirend zu wirken; 2. daß bei Bildung der Verbindung keine Oxydation oder Sauerstoffentwicklung eintritt; 3. daß E mit Salpetersalzsäure ein Chlorid liefert, welches 4, nicht aber 6 Chloratome hält. [Letzteres wäre jedoch auch mit BLOMSTRAND's Anschauung sehr leicht zu vereinigen. S. M. J.]

F. *Platinoxydhydrat-Ammoniak.* — a. $[2NH^3,Pt].(OH)^4$. — *α*. *Platinamine.* GERHARDT; in diesem Werk: *Platinammoniumoxydhydrat. Oxyplatammoniumoxydhydrat.* KOLBE und GRIMM. — Beim Behandeln der kochenden

Lösung des salpeters. Platinammoniumoxyds mit Ammoniak erhält man beim Erkalten glänzende, den Gefäßwänden stark anhaftende Krystalle, die man durch Decantiren von der Flüssigkeit trennt, dann mit Wasser auskocht. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Verdunsten noch mehr ab. — Schweres gelbes, stark glänzendes Krystallpulver, aus mikroskopischen, sehr kurzen, schiefen rhombischen Säulen bestehend. Verliert bei 130° nicht an Gewicht, verknistert bei höherer Temp., indem Wasser und Ammoniak entweichen und Platin bleibt. — Kaum in reinem Wasser, leicht in heißen verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, löslich. Kochendes Kali löst nicht und entwickelt kein Ammoniak. GERHARDT.

	Bei 130°.		GERHARDT.
2 N	28	9,33	9,70
10 H	10	3,33	3,36
Pt	198	66,00	65,66
4 O	64	21,34	
$[2NH^3,Pt].O^4.H^4$	300	100,00	

Platinammoniumsalze. — Das Oxydhydrat vereinigt sich mit vielen Säuren zu krystallisirbaren Salzen, doch bilden meistens Platosammoniumsalze den Ausgangspunct zur Darstellung der Platinammoniumsalze, da sie durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Salpetersalzsäure und andere Oxydationsmittel, indem das bis dahin zweiwerthige Platin vierwerthig wird, leicht in Platinammoniumsalze übergeführt werden. Diese letzteren sind dadurch ausgezeichnet, daß die vier in ihnen enthaltenen Atome eines Haloides oder Säureradicals nicht sämmtlich mit gleicher Leichtigkeit den Austausch erleiden, überhaupt ihre vier Angriffspuncte nicht gleichwerthig sind. So bildet das Chlorid mit salpeters. oder schwefelsaurem Silberoxyd nicht das entsprechende schwefels. oder salpeters. Salz, sondern basische Salze, z. B. $(HO)^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$, welche erst durch Zusatz freier Säure zu normalen Salzen, aus diesen beim Lösen in Wasser unter Bildung freier Säure wieder regenerirt werden. Auch fällt salpetrigs. Silberoxyd aus dem Salze $Cl^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ kein Chlorsilber, sondern vereinigt sich mit ihm zu einem Doppelsalz. S. unten.

β. Platinsemidiammoniumoxydhydrat. CLEVE. — Das Oxydhydrat ist nicht für sich bekannt. Die Salze sind isomer mit den Platinammoniumsalzen und werden auf ähnliche Weise wie diese, nur aus Platosemidiammoniumsalzen erhalten. Auch in ihnen sind die vier Angriffspuncte ungleichwerthig. Aus dem Chloride (III, 1121) wird durch salpeters. Silberoxyd nur schwierig alles Chlor als Chlorsilber gefällt; das entstehende salpeters. Salz ist nicht dem Chloride entsprechend zusammengesetzt, sondern wahrscheinlich $(HO)^3.[2NH^3,Pt].O.NO^2$. Vgl. *α*. Aus dem Salze $Cl^2.NO.O.[2NH^3,Pt].O.NO$ wird durch salpeters. Silberoxyd nur die Hälfte des Chlors gefällt, und zwar unter Bildung eines basischen Salzes, in welches die Salpetersäure des salpeters. Silbers nicht eintritt. Die entsprechende Bromverbindung zeigt ein ähnliches Verhalten. — Die Isomerieen zwischen den Salzen von *α* und *β* erklären BLOMSTRAND und CLEVE durch die Annahme, in dem ersten Chloride seien zwei Chloratome mit dem Platin, die beiden anderen mit dem Ammoniak verbunden, während im Platinsemidiammoniumchloride 3 Chloratome an das Platin, das vierte an Ammoniak gebunden sei.

b. $[3NH^3,Pt].(OH)^4$. *Platinmonodiammoniumoxydhydrat.* CLEVE. — Das Oxydhydrat ist nicht bekannt. — Die Salze werden erhalten durch Einwirkung von Salpetersalzsäure, Brom oder anderen Oxydationsmitteln

auf Platomonodiammoniumsalze, oder durch Doppelzersetzung. Die vier Angriffspuncte der Radicale sind ungleichwerthig, nach BLOMSTRAND u. CLEVE, weil z. B. zwei Chloratome des Chlorids am Platin, die beiden anderen am Ammoniak haften. So liefert das Bromid $Br^2.[3NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ mit salpeters. Silberoxyd nicht neutrales, sondern $^4/_2$-gesättigtes basisch-salpeters. Salz.

c. $[4NH^3,Pt].(OH)^4$. *Platindiammoniumoxydhydrat*, BLOMSTRAND, CLEVE, so auch in diesem Handbuche. — *Diplatinamin.* GERHARDT. — Das Oxydhydrat ist nicht bekannt. — Die Salze werden durch Einwirkung oxydirender Mittel auf Platodiammoniumsalze, häufig auch durch Doppelzersetzung erhalten; durch reducirende Mittel werden sie gewöhnlich wieder zu Platodiammoniumverbindungen. Die vier Angriffspuncte des Radicals sind je zwei und zwei von ungleichem Werth, nach BLOMSTRAND und CLEVE, weil z. B. im Chloride zwei Chloratome mit dem Platin, die beiden anderen mit dem Ammoniak verbunden sind. Entsprechend, wenn andere Radicale statt Chlor eintreten. Die mit dem Platin verbundenen negativen Radicale lassen sich selten durch Doppelzersetzung austauschen, die mit dem Ammoniak verbundenen dagegen sehr leicht. Um dieses verschiedene Verhalten anzudeuten, sind im Folgenden die nicht austauschbaren Haloide oder Säureradicale links, die anderen rechts von dem Platin-Ammoniakradical geschrieben. Uebrigens liefert die beigefügte Nomenclatur von CLEVE die nöthigen Erläuterungen. Hiernach sind wenige Reactionen allen Platindiammoniumsalzen gemeinsam, vielmehr gelten die meisten derselben nur für eine bestimmte Gruppe. Die wichtigeren Bildungsweisen der Salze sind folgende:

Salpeters. oder schwefels. Platodiammoniumoxyd vereinigt sich direct mit 2 At. Jod, Brom oder Chlor, z. B. $[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + J^2 = J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$. Von den so gebildeten Salzen liefern wenigstens die Brom- und Chlorverbindungen durch einfache Doppelzersetzungen Brom oder Chlor haltende Salze, z. B.

$$Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + K^2.O^2.Cr^2O^5 = 2K.O.NO^2 + Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5.$$

Durch salpeters. Silberoxyd erhält man aus der Bromverbindung $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ und aus der entsprechenden Chlorverbindung die basischen Salze $(HO).Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ und das analoge Chlorsalz; z. B.

$$Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + Ag.O.NO^2 + H^2O = \begin{matrix}H.O.\\Cl.\end{matrix}[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + AgCl + H.O.NO^2.$$

Diese bilden bei Doppelzersetzungen neue Salze, welche zugleich Chlor und Hydroxyl enthalten, z. B.

$$\begin{matrix}H.O.\\Cl.\end{matrix}[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + (NH^4)^2.O^2.CO = 2NH^4.O.NO^2 + \begin{matrix}H.O.\\Cl.\end{matrix}[4NH^3,Pt].O^2.CO.$$

Durch conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure erleidet das Salz $(HO)Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$, ebenso die entsprechende Chlorverbindung, eine tiefergehende Zersetzung, z. B.

$$(HO)Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + H.O.NO^2 = \begin{matrix}NO^2.O.\\Br.\end{matrix}[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + H^2O.$$

$$(HO)Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + H^2.O^2.SO^2 = \begin{matrix}NO^2.O.\\Br.\end{matrix}[4NH^3,Pt].O^2.SO^2 + H.O.NO^2 + H^2O.$$

In letzterem Falle tritt, wie aus der Gleichung ersichtlich, eine Umlagerung innerhalb der Moleküle ein. — Aus dem Salz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$ (vergl. oben) erhält man mit einer hinreichenden Menge von schwefels. Silberoxyd ein eigenthümliches schwefelsaures Salz:

$$2Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2 + 2Ag^2.O^2.SO^2 + 2H^2O = 4AgBr + H^2.O^2.SO^2 + \left(\begin{matrix}SO^2.O^2.\\HO.\end{matrix}[4NH^3,Pt]\right)^2.O^2.SO^2. \quad (1)$$

Letzteres bildet mit Barytsalzen neue schwefelsäurehaltige Salze, so das entsprechende Chlorid:

$$\left(\frac{SO^2.O^2}{HO.}\cdot[4NH^3,Pt]\right)^2.O^2.SO^2 + BaCl^2 = 2\frac{SO^2.O^2}{HO.}\cdot[4NH^3,Pt].Cl + Ba.O^2.SO^2.$$

Aus diesem Chloride entstehen durch Doppelzersetzungen andere Salze derselben Reihe, z. B.

$$2\frac{SO^2.O^2}{HO.}\cdot[4NH^3,Pt].Cl + K^2.O^2.CrO^2 = 2KCl + \left(\frac{SO^2.O^2}{HO.}\cdot[4NH^3,Pt]\right)^2.O^2.CrO^2.$$

Wendet man nur die Hälfte des zur Gleichung (1) nöthigen schwefels. Silberoxyds an, so bildet die Bromverbindung:

$$2Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2 + Ag^2.O^2.SO^2 = 2AgBr + SO^2.O^2.\begin{matrix}Br.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2.\\ Br.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2.\end{matrix}$$

Essigs. Silberoxyd wirkt wiederum anders:

$$Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2 + 2Ag.O.C^2H^3O + H^2O = 2AgBr + H.O.C^2H^3O +$$
$$\frac{C^2H^3O.O.}{H.O.}\cdot[4NH^3,Pt].O^2.SO^2.$$

Das so gebildete Salz liefert mit Barytsalzen eine ganze Reihe acetylhaltiger Salze. — Aus dem Salz $J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ und salpeters. Silberoxyd entsteht ein basisch-salpetersaures Salz nach der Gleichung:

$$J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + 2Ag.O.NO^2 = 2AgJ + H.O.NO^2 +$$
$$\frac{NO^2.O.}{H.O.}\cdot[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2;$$

aus letzterem werden durch Doppelzersetzungen die entsprechenden Salze erhalten, z. B.

$$2\frac{NO^2.O.}{H.O.}\cdot[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + Na^4.O^4.P^2O^3 = 4Na.O.NO^2 +$$
$$\left(\frac{NO^2.O.}{H.O.}\cdot[4\,NH^3,Pt]\right)^2.O^4.P^2O^3.$$

Das basisch salpeters. Salz liefert mit conc. Salzsäure unter Umlagerung ein neues, dem salpetersalzs. Salz von Gros isomeres Chlorid:

$$\frac{NO^2.O.}{H.O.}\cdot[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2 + 2HCl = (NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2 + H.O.NO^2 + H^2O,$$

aus welchem dann durch Doppelzersetzung normale salpetersäurehaltige Salze erhalten werden, z. B.

$$(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2 + 2HCl,PtCl^4 = (NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^4 + 2HCl.$$

G. *Platinoxyduloxydhydrat-Ammoniak.* a. $[4NH^3,Pt^2].(OH)^6$. — *β. Diplatinammoniumoxydhydrat.* Cleve. — Nur das Jodid ist bekannt. — *α. Diplatinsemidiammoniumoxydhydrat.* Cleve. — Nur ein basisches Chlorid ist bekannt.

b. $[8NH^3,Pt^2].(OH)^6$. *Diplatindiammoniumoxydhydrat.* Cleve. — Nicht für sich bekannt. — Als Ausgangspunct für die Darstellung der Salze dient eine Verbindung, welche durch Einwirkung v. Ammoniak auf das Platindiammoniumsalz $J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ entsteht. Sie hat die Zusammensetzung $J^2.[6NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,Pt(NH^2)^2,H^2O$ und wird folglich als ein Anhydrid eines basischen Doppelsalzes von salpeters. Diplatindiammoniumoxyd und Diplatindiammoniumjodid aufgefaßt werden können. Sie vereinigt sich direct mit Salpetersäure zu normalem Diplatindiammoniumsalz $J^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$, aus welchem durch einfache Doppelzersetzung Salze gebildet werden, in welchen $4NO^2$ mit anderen Radicalen vertauscht sind. Mit salpeters. Silberoxyd erhält man $(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$, aus welchem wieder neue basische Salez durch Doppelzersetzung erhalten werden. Das basisch salpeters. Salz bildet bei Einwirkung von Brom das Salz $Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$, welches durch Doppelzersetzung eine Reihe bromhaltiger Diplatindiammoniumsalze liefert.

H. *Platinoxyd-Ammoniak?* — *Knallplatin.* — 1. Man zersetzt Platinsalmiak durch wässriges Kali. Der Niederschlag bedarf zum Detoniren einer höheren Temperatur und verpufft nicht so heftig, wie Knallgold und Knallsilber. PROUST (*N. Gehl.* 1, 348). Nach DÖBEREINER (*Gilb.* 72, 194) enthält der strohfarbene Niederschlag auf 3 At. Oxyd 1 At. Ammoniak und verpufft schwach beim schnellen, stark beim langsamen Erhitzen. — 2. Man löst Platinsalmiak in sehr überschüssigem wässrigen Kali und schlägt aus dem Filtrat durch Neutralisiren mit Salzsäure das Knallplatin nieder. Es verpufft schwach bei raschem, stark bei langsamem Erhitzen. FOURCROY u. VAUQUELIN (*N. Gehl.* 1, 348). — 3. Man fällt wässriges schwefelsaures Platinoxyd durch Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Kalilauge, wäscht und trocknet. — Braunes, luftbeständiges Pulver. — Hält 73,75 Proc. Platin, 8,75 Sauerstoff, 9,00 Ammoniak und 8,50 Wasser. Es verpufft nicht durch Reibung oder Stoß und nicht durch den elektrischen Funken, dagegen heftig beim Erhitzen bis zu 205°. Wird durch wässriges Chlor in Salmiak und Wasserstoffplatinchlorid verwandelt, giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure das (III, 1069) beschriebene besondere Platinoxyd, löst sich in Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und ohne Gasentwicklung und wird nicht merklich von Salzsäure angegriffen. E. DAVY (*Schw.* 19, 91).

J. *Kohlensaures Platinoxydul-Ammoniak.* — *Kohlensaures Platodiammoniumoxyd.* — a. *Normales.* $4NH^3,PtO,CO^2,H^2O$. — Bildet sich, wenn das wässrige Hydrat Kohlensäure aus der Luft anzieht, REISET, oder wenn man das Chlorid mit wässrigem gesättigt-kohlens. Kali auf 40 bis 50° erwärmt. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 14). — b. $^2/_3$-*gesättigt.* — Beim Erhitzen der Lösung von c. — Weiße Krystallmasse von bitterem Geschmack. — Fängt bei 200° an sich zu zersetzen. — Löslicher als c, zur alkalischen Flüssigkeit. REISET. — c. *Halbgesättigt.* $4NH^3,PtO,2CO^2,H^2O$. — Man sättigt die kalte conc. Lösung des Hydrats mit Kohlensäure, wobei ein weißes, an den Gefäßwänden haftendes Krystallpulver sich absetzt. — Verträgt in trocknem Zustande 120° ohne Zersetzung. Mit Wasser gekocht liefert es b. Die Lösung reagirt selbst bei Ueberschuß von Kohlensäure alkalisch. REISET.

		c.	REISET (Mittel).
4 N	56	14,50	14,24
14 H	14	3,60	3,76
Pt	198	50,86	50,82
2 C	24	6,18	6,47
6 O	96	24,76	
$[4NH^3,Pt].O^2.CO,H^2.O^2.CO$	388	100,00	

K. *Phosphorsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — $^2/_3$-*gesättigt-phosphorsaures Platodiammoniumoxyd.* — Freie Phosphorsäure fällt wässriges Platodiammoniumchlorid nicht, durch Neutralisiren mit Ammoniak wird zuweilen ein Niederschlag des folgenden Salzes erhalten, zuweilen keiner. In letzterem Falle scheidet dann Weingeist Krystallschuppen ab, welche aus heißem Wasser umkrystallisirt in ziemlich großen, farblosen oder schwach gelblichen wohlausgebildeten Tafeln anschießen. — Völlig luftbeständig. Verliert, zwischen Papier gepreßt, bei 115° 4,80 Proc. Wasser (4 At. = 4,63) ohne sonstige Veränderung. — Ziemlich leicht in siedendem, ziemlich träge in kaltem Wasser löslich. — Salpeters. Silberoxyd fällt gelb. Brom, zu der heißen Lösung getropft, fällt sogleich die hellgelbe schwere krystallische Verbindung $Br.[4NH^3,Pt].O^3.PO,2H^2O$ (III, 1111) (gef. 40,97 Proc. Pt, 17,19 Br, 15,21 P^2O^5; Rechn. 41,50; 16,77; 14,89). Die Mutterlauge scheidet zuerst $Br^2.[4NH^3,Pt].Br^2$ (III, 1110) ab (gef. 33,93 Proc. Pt, 53,91

Br.; Rechn. 33,78 u. 54,61), dann gelbe, platte Nadeln der Verbindung $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(PO)^2.(OH)^4,2H^2O$ (III, 1111), CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 36).

	Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE. (1)	(2)
16 N	224	14,57	14,64	
62 H	62	4,03		
4 Pt	792	51,49	51,49	51,44
2 P^2O^5	284	18,47	19,49	18,78
11 O	176	11,44		
$2([4NH^3,Pt]^2H^2.O^6.[PO]^2),5H^2O$	1538	100,00		

L. *Phosphors. Platinoxydul-Ammoniak mit phosphors. Ammoniumoxyd.* — *Platodiammoniumsalze.* — a. $[4NH^3,Pt](NH^4)^4.O^6.(PO)^2,4(NH^4)H^2.O^3.(PO),H^2O$? — Wurde nur einmal erhalten beim Zusatz von conc. wässriger Phosphorsäure und hierauf von überschüssigem Ammoniak zu einer conc. Lösung von Platodiammoniumchlorid. — Voluminöse Fällung, aus mikroskopischen dünnen flachen Nadeln mit querabgestumpften oder zweiflächig zugespitzten Enden bestehend. — Schmilzt bei 100° unter Ammoniakverlust. Verliert neben Schwefelsäure viel Ammoniak. — Löst sich sehr leicht in Wasser unter Ammoniakentwicklung zu b. Hält (neben Schwefelsäure getrocknet) 19,92 Proc. Pt, 41,85 P^2O^5, 16,85 N (Rechn. 19,91; 42,86; 16,90). — b. $2[4NH^3,Pt]H^4.O^6.(PO)^2,2[NH^4]H^2.O^3.PO,9H^2O$? — Die Lösung von a in heißem Wasser, im Wasserbade verdunstet, bis kein Ammoniak mehr fortgeht, liefert rectanguläre Tafeln, welche neben Schwefelsäure 1,58 Proc., bei 100°, wo sie schmelzen, 5,92 Proc. an Gewicht verlieren. — Weit leichter löslich als a. Hält, neben Schwefelsäure getrocknet, im Mittel 25,18 Proc. Pt, 38,15 P^2O^5, 10,65 N (Rechn. 25,67; 36,84; 10,90). CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 38).

M. *Phosphorsaures Platinoxyduloxyd-Ammoniak.* — *Phosphate of hydroxylo-diplatindiammine.* CLEVE. — Mit dem entsprechenden salpetersauren Salz giebt ²/₃-gesättigt-phosphors. Natron eine blendend weiße voluminöse Fällung. CLEVE (*K. Sv. Vet. Ak. Handl. N. F.* 7, *No.* 7, 16).

	Bei 100°.		CLEVE.
8 N	112	14,78	
28 H	28	3,69	3,49
2 Pt	396	52,24	51,90
P^2O^5	142	18,74	19,31
5 O	80	10'55	
$(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(PO)^2.O^2.H^2$	758	100,00	

N. *Ammoniumplatinsulfid.* — Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Platinsulfid löst sich mit rothbrauner Farbe in Schwefelammonium, daraus durch Säuren wieder [mit hellerer Farbe] fällbar. BERZELIUS.

O. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — Leitet man durch Wasserstoffplatinchloridlösung so lange schweflige Säure, bis sie mit Salmiak keinen Niederschlag mehr giebt, überläßt sie in einer verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst und fügt Ammoniak hinzu, so entstehen wenigstens 3 Verbindungen, aus schwefliger Säure, Platinoxydul und Ammoniak bestehend: 1. Fast unlöslich in Wasser; wird durch Salzsäure unter Entwicklung schwefliger Säure in eine Chlorverbindung verwandelt, welche aus glänzenden citronen- oder pomeranzengelben Krystallen besteht. — 2. Leichter löslich, beim Erkalten in wasserhellen Nadeln anschießend; verhält sich gegen Salzsäure wie 1. — 3. Sehr leicht löslich, beim Abdampfen nicht krystallisirend, sondern sich als weißes Pulver absetzend; liefert bei der Behandlung mit Salzsäure ein gelbes Pulver, dem Platosemidiammoniumchlorid ähnlich. PEYRONE. — a. *Sulphite of platosammine.* CLEVE. — Man leitet schweflige Säure durch die kochende Lösung des salpetrigs. Salzes, wobei sich die Flüssigkeit

vorübergehend grünlich färbt. Sie läßt beim Eindampfen im Wasserbade ein dickes, viel Schwefelsäure haltendes Oel, aber Zusatz von Weingeist bildet einen weißen Niederschlag, der, mit Weingeist gewaschen, sich leicht in Wasser löst und beim Abdampfen dieser Lösung kleine farblose Nadeln des schwefligs. Salzes absetzt. Die leicht erfolgende Lösung in Wasser wird erst nach Zusatz von Chlorwasser durch Chlorbarium gefällt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 23). — b. *Platodiammoniumsalze.* — α. *Normales.* — Man erwärmt die verdünnte Lösung des Salzes $Cl.Pt.O.SO.OH,2NH^4Cl$ mit Ammoniak (III, 1132) u. läßt erkalten. $Cl.Pt.SO.O.OH,2NH^4Cl + 5NH^3 = [4NH^3,Pt].O^2.SO + 3NH^4Cl$. Weißer krystallischer Niederschlag, aus mehrere mm langen Nadeln bestehend, fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält weder Wasser noch Chlor. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 152, 143; *J. B.* 1869, 295). — β. *Saures.* — Versetzt man die Lösung von GROS' salpetersalzsaurem Salz mit gesättigter wässriger schwefliger Säure, so erscheint eine voluminöse Fällung von kleinen farblosen Oktaedern und Aggregaten feiner Prismen, die nach einiger Zeit vollständig zu chlorfreien Nadeln werden. — Conc. Schwefelsäure löst unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure zur farblosen Flüssigkeit, die durch wenig Wasser weiß gefällt wird. Mehr Wasser bildet eine Lösung, welche beim Verdunsten neben Vitriolöl das cholesterinähnliche saure schwefels. Platoammoniumoxyd (III, 1102) liefert. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 81).

		a.		CLEVE.
2 N		28	8,48	
8 H		8	2,42	
Pt		198	60,00	59,87
2 S		32	9,70	10,39
4 O		64	19,40	
$[2NH^3,Pt].O^2.SO,H^2O$		330	100,00	

	b, α. Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM. Mittel.
$4 NH^3$	68	19,69	
Pt	198	57,15	57,22
SO^3	80	23,16	23,45
$[4NH^3,Pt].O^2.SO$	246	100,00	

	b, β.		CLEVE.
4 N	56	12,07	
18 H	18	3,88	3,52
$2 SO^2$	128	27,59	27,01
Pt	198	42,67	42,93
4 O	64	13,79	
$[4NH^3,Pt].O^2.SO,H^2.O^2.SO,2H^2O$	464	100,00	

P. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Platinoxydul?* — *Platinous sulphite of platodiammine,* CLEVE. — a. Bildet sich aus Platodiammoniumchlorid beim Vermischen mit kaltem schwefligs. Ammoniumoxyd, PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 181), oder mit conc. und heißem halbgesättigt-schwefligs. Natron. CLEVE. Im letzteren Falle setzen sich nach einiger Zeit dünne platte Nadeln ab, die in Berührung mit heißem Wasser schweflige Säure entwickeln und weißes verfilztes Salz a hinterlassen. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 34). — Durchsichtige, 4-seitige Nadeln, kaum in kaltem, in 190 Th. siedendem Wasser löslich. PEYRONE. Leicht in erwärmter Salzsäure löslich unter Entwicklung von schwefliger Säure; diese Lösung läßt beim Verdunsten Nadeln, deren wässrige Lösung mit

Kaliumplatinchlorür einen grünen Niederschlag giebt. CLEVE. — b. 2([4NH³, Pt].O².SO),Pt.O².SO,H².O².SO? — Beim Kochen etwa gleicher Th. von MAGNUS' Salz (III, 1124) und schwefligs. Ammoniumoxyd erhält man diese Verbindung als weißes Pulver mit einem Stich ins Grüne, in Weingeist und kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser kaum löslich. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 178). CLEVE giebt obige Formel, PEYRONE die folgende: [4NH³, Pt].O².SO,H².O².SO,2([2NH³,Pt].O².SO).

	a. Bei 100°.		CLEVE. (Mittel.)
12 N	168	12,43	12,62
40 H	40	2,96	3,09
4 Pt	792	58,57	57,84
4 SO²	256	18,94	19,27
6 O	96	7,10	
3([4NH³,Pt].O².SO),Pt.O².SO,2H²O	1352	100,00	

PEYRONE, welcher in der bei gewöhnlicher Temp. getrockneten Verbindung noch 2 Atom Wasser fand, sieht in ihr ein Doppelsalz von Platosamin und Platodiamin: [2NH³,Pt].O².SO,[4NH³,Pt].O².SO,2H²O.

Q. *Schwefligsaures Ammonium-Platinoxydul.* — a. (NH⁴)².O².SO, Pt.O².SO,H²O. — Fällt weiß und krystallisch nieder, wenn man die durch schweflige Säure entfärbte Wasserstoffplatinchloridlösung mit Ammoniak neutralisirt und mit absolutem Weingeist mischt. S. auch b, *β*. Das durch Waschen mit Weingeist gereinigte Salz löst sich leicht in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit salpeters. Silberoxyd einen vom Chlorsilber verschiedenen Niederschlag giebt und durch Kali nicht gefällt wird. Auch mit Schwefelwasserstoffalkalimetall giebt sie keinen Niederschlag, aber hierauf zugefügte Salzsäure bewirkt einen gelben, beim Erhitzen des Gemisches sich bräunenden, dann schwärzenden Niederschlag. LIEBIG (*Pogg.* 17, 108. — *Ann. Pharm.* 23, 23); BÖCKMANN (*Liebig, Traité de Chim. org.* Paris 1840, 102).

	a. Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM. (Mittel.)
2 NH⁴	36	8,75	
Pt	198	47,98	48,25
2 SO³	160	38,89	38,7
H²O	18	4,38	4,5
(NH⁴)².O².SO,Pt.O².SO,H²O	412	100,00	

b. 3(NH⁴)².O².SO,Pt.O².SO. — *α. Wasserfrei* oder mit *β* identisch? — Versetzt man Ammoniumplatinchlorür in nicht zu verdünnter Lösung mit neutralem schwefligs. Ammoniumoxyd, so fällt augenblicklich ein weißes Salz nieder, welches beim Erwärmen mit der Mutterlauge durch Bildung eines sauren Salzes verschwindet und beim Erkalten nicht wieder erscheint. Von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und neben Potasche getrocknet, bildet es ein weißes mikrokrystallisches Pulver von obiger Zusammensetzung. — Löst sich sehr leicht in heißem, merklich in kaltem Wasser, entwickelt mit kohlens. Natron Ammoniak und verhält sich sonst wie schwefligsaures Kali-Platinoxydul. LANG (*J. pr. Chem.* 83, 417; *J. B.* 1861, 317). — *β*. 3(NH⁴)².O².SO,Pt.O².SO,3H²O. — Man vertheilt Platinoxydhydrat in wässrigem schwefligs. Ammoniak,

leitet schweflige Säure ein, bis eine farblose Lösung entstanden ist, neutralisirt mit Ammoniak und verdampft. — Sternförmige Gruppen von kleinen Nadeln. — In Wasser löslich, die neutral reagirende Lösung wird nicht durch Natronsalze gefällt (vergleiche das Kaliumsalz), Chlorbarium fällt einen weißen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, der alles Platin hält; Weingeist erzeugt einen in kaltem Wasser schwer wieder auflöslichen Niederschlag. — Die salzsaure Lösung des Salzes liefert beim Abdampfen kein krystallisches schwefligs. Salz; mit Weingeist vermischt, scheidet sie ein gelbes Oel aus, welches alles Platin und daneben schweflige Säure hält, aber selbst nach langem Stehen nicht krystallisirt. Aus der mit Ammoniak und dann mit Weingeist versetzten Salzsäurelösung fällt dagegen Salz a nieder. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 139, 170; *J. B.* 1866, 270).

	b, α. Neben kohlens. Kali.		Lang.
3 $(NH^4)^2O$	156	24,90	
PtO	214	34,20	34,18
4 SO^2	256	40,80	39,65
$3(NH^4)^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO$	626	100,00	

	b, β. Neben Vitriolöl.		Birnbaum. (Mittel.)
3 NH^4	108	15,90	
Pt	198	29,05	28,96
4 SO^3	320	47,12	46,8
3 H^2O	54	7,93	8,0
$3(NH^4)^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO,3H^2O$	680	100,00	

Böckmann fand im Salz a kein Wasser. — Die Salze a und b, β verlieren ihr Wasser bei 110°. Birnbaum.

R. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Ammoniumoxyd.* — a. *Ammonio-sulphite of platosemidiammine.* Cleve. — Das Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) löst sich leicht in überschüssigem schwefligsauren Ammoniumoxyd, aus welcher Lösung Weingeist ein Oel fällt, das bald zur weißen Krystallmasse erstarrt, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist zu reinigen. — Kleine, farblose 4-seitige Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich. — Barium- und Silbersalze fällen entsprechende Salze mit Barium und Silber statt Ammonium. Kobaltchlorür giebt erst auf Zusatz von Weingeist eine rosenrothe käsige Fällung, leicht in Wasser löslich, bei dessen Verdampfen sie als durchsichtiges rosenrothes Gummi zurückbleibt. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 51).

	Bei 100°.		Cleve (Mittel.)
6 NH^3,H^4,O^9	250	45,97	
Pt	198	36,38	37,10
3 S	96	17,65	18,25
$2[NH^4]^2.O^2.SO,[2NH^3,Pt].O^2.SO$	544	100,00	

b. *Ammonio-sulphite of platosammine.* Cleve. — Bei Einwirkung von überschüssigem schwefligs. Ammoniumoxyd auf Platosammoniumchlorid. Peyrone (*Ann. Pharm.* 61, 180). Man setzt letzteres in Antheilen zu schwefligs. Ammoniumoxyd, wo es sich bald löst. Aus der entstandenen farblosen Lösung fällt Weingeist ein weißes Krystallpulver, das bei langsamem Verdunsten seiner farblosen Lösung in farblosen rhombischen Schuppen, auch oft in Zwillingen anschießt. — In Wasser löslich. — Giebt bei der Oxydation mit Salpetersalzsäure gelbe Oktaeder von Platinammoniumchlorid. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 25).

		Bei 100°.		CLEVE (Mittel).
4	NH^3,H^2,O^6	166	38,79	
	Pt	198	46,25	45,72
2	S	64	14,96	15,10
	$\left(2NH^3,Pt\right)\begin{matrix}.O.SO.O.NH^4\\.O.SO.O.NH^4\end{matrix}$	428	100,00	

S. *Schwefelsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Platosammoniumsalz.* — Man kocht das Jodid (III, 1105), da die Zersetzung sehr langsam erfolgt, längere Zeit mit wässrigem schwefels. Silberoxyd und dampft zum Krystallisiren ab, was schwierig erfolgt. Auch aus dem Chloride (III, 1114) erhält man dasselbe Salz. CLEVE. — Weißes Krystallpulver, REISET; weißgelbe undeutliche Krystallmasse. CLEVE. — Das lufttrockne Salz verliert bei 120° nicht an Gewicht und giebt das Wasser überhaupt nicht ohne völlige Zersetzung ab. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. REISET. — Lösliche Chlormetalle fällen selbst aus der verdünnten Lösung gelbes Platosammoniumchlorid, REISET, CLEVE, Salpetersalzsäure fällt gelbe Oktaeder, dem Platinammoniumchlorid ähnlich. Ammoniak löst leicht unter Bildung von schwefelsaurem Platodiammoniumoxyd (III, 1101). Jodtinctur scheidet schwarzes pulvriges Platinammoniumjodid (III, 1105) ab; ähnlich verhalten sich Chlor und Brom. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 22).

				REISET (Mittel).	CLEVE (Mittel).
2	N	28	8,09	7,91	
8	H	8	2,32		
	Pt	198	57,22	57,05	57,87
	S	32	9,25	9,22	9,72
5	O	80	23,12		
	$[2NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	346	100,00		

Das von CLEVE untersuchte Salz hielt eine Spur Silber, die sich nicht entfernen ließ.

b. *Sulphate of platosemidiammine.* CLEVE. — Das durch Kochen von Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) mit schwefels. Silberoxyd erhaltene Filtrat liefert beim Stehen an einem warmen Orte harte, gelbliche Krystallkrusten, durch kochendes Wasser, worin sie sehr schwer löslich sind, von wenig eines purpurfarbenen Körpers zu befreien. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 22).

c. *Sulphate of platomonodiammine.* CLEVE. — Man kocht Platomonodiammonium-Platinchlorür (III, 1123) mit schwefelsaurem Silberoxyd und dampft das Filtrat ein. — Schneeweiße Krusten von mikroskopischen Nadeln, nicht sehr löslich in kaltem, weit leichter in siedendem Wasser. — Das nicht bei 100° getrocknete Salz scheint Krystallwasser zu halten. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 66).

	b.			CLEVE.
		Bei 100°.		(Mittel).
2	NH^3	34	10,37	
	Pt	198	60,35	59,85
	S	32	9,76	10,10
4	O	64	19,52	
	$2[NH^3,Pt].O^2.SO^2$	328	100,00	

	c.			CLEVE.
		Bei 100°.		
3	N	42	12,18	11,90
9	H	9	2,61	
	Pt	198	57,38	56,79
	S	32	9,28	9,65
4	O	64	18,55	
	$[3NH^3,Pt].O^2.SO^2$	345	100,00	

d. *Schwefelsaures Platodiammoniumoxyd.* — *α. Normales.* — 1. Durch Zersetzung des Platodiammoniumchlorids mit schwefels. Silberoxyd und Eindampfen des Filtrats. REISET. — 2. Man versetzt das genannte Chlorid mit mäßig starker Schwefelsäure, löst die sich abscheidenden, cholesterinähnlichen Schuppen von *β* in heißem Wasser (neutralisirt mit Ammoniak, CLEVE) und läßt erkalten. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 17). Das Salz ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. PEYRONE. CLEVE. — Kleine, sehr glänzende Krystallkörner, oder Schuppen, welche leicht 1 At. Wasser verlieren und dabei matt werden [Salz *β*? S, M. J.]. REISET. Sehr regelmäßige, ziemlich große, farblose und völlig durchsichtige Quadratoktaeder mit diamantglänzenden Flächen, als Pulver schwer u. schneeweiß. PEYRONE. CLEVE. Die stets tetragonalen Krystalle sind gelb und von prismatischem Habitus, wenn das Chlorid, welches zur Darst. des schwefels. Salzes diente, nach REISET's Verfahren, farblos, von bald tafelförmigem, bald pyramidalem Habitus, wenn es nach PEYRONE's Verfahren bereitet war, übrigens krystallographisch übereinstimmend. 0P (o), P (p) oder ∞P∞ (s) vorherrschend; außerdem untergeordnet ∞P (n), 2P∞ (r), dieses selten mit vollzähligen Flächen, SELLA; auch ⅓P (d), TOPSÖE. — Gemessen: o : p = 124°30' SELLA, 124°35' TOPSÖE; p : p Seitenkanten = 110°48'; Endkanten = 108°54' TOPSÖE; 108°45' SELLA; zwei an der Axe a gegenüberliegende Flächen = 68°59' SELLA; o : r = 115°56' SELLA, 116 bis 117° TOPSÖE; p : r = 140°30' SELLA, 140°37' TOPSÖE; r : s = 154°4' SELLA; o : d = etwa 154°50' TOPSÖE; Endkanten von r = 101°; r : r, zwei gegenüberliegende Flächen, oben = 151°52'. Zwillinge, deren Hauptaxe unter 132°27' geneigt ist. SELLA (*Mem. della R. Accad. de Torino* [2] 17; *J. B.* 1857, 261). Optisch negativ. TOPSÖE (*Wien. Akad. Ber.* 66, [2] 17). Unveränderlich bei 220°, LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, Nr. 5, 5), fängt bei 270° an sich zu zersetzen. REISET. — 1 Th. löst sich in 32 Th. Wasser von 16°5, leichter in siedendem, REISET; 1 Th. löst sich in 50 bis 60 Th. siedendem Wasser, wenig in kaltem, nicht in Weingeist. Die Lösung reagirt neutral. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure setzt beim Einengen und Erkalten zuerst Salz *β* ab, später erscheinen blutrothe Nadeln, die bald wieder in *β* übergehen. Bei noch stärkerem Eindampfen bleibt eine schwarze Masse, die nach Zusatz von Wasser viel Platin abscheidet. PEYRONE. Beim Behandeln mit Salpetersäure wird das Salz zuerst himmelblau, beim Kochen verschwindet die Farbe allmählich; löst man das Product in Wasser, so erhält man nach wiederholtem Umkrystallisiren basisch-salpeters. Platindiammoniumoxyd (III, 1143), völlig frei von Schwefelsäure. Das blaue Salz ist wahrscheinlich salpetrig-salpeters. Platindiammoniumoxyd (III, 1144). — Mit Brom liefert die heiße wässrige Lösung augenblicklich das Platindiammoniumsalz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$. — Scheint keinen Alaun zu bilden; aus der mit schwefels. Thonerde gemischten Lösung schießt zuerst *β*, dann *γ* an. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 31).

			REISET. (Mittel).	PEYRONE. (Mittel).	CLEVE. (Mittel).
4 N	56	15,47	15,52		
12 H	12	3,32	3,58	3,50	
Pt	198	54,68	54,42	54,38	54,26
SO^3	80	22,11	21,94	22,26	22,15
O	16	4,42			
$[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$	362	100,00			

β. $5([4NH^3,Pt].O^2.SO^2),4H^2.O^2.SO^2,4H^2O$? — Man versetzt wässriges Platodiammoniumchlorid (oder Salz *α*, CLEVE) mit Schwefelsäure, wobei kleine glänzende cholesterinähnliche Schuppen (dünne rechtwinklige fettglänzende Tafeln, CLEVE) sofort niederfallen. Wasser u. Weingeist entziehen alsbald Schwefelsäure. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 17). — Leicht in heißem Wasser löslich; beim Erkalten krystallisirt *α*. Verliert bei 100° 3,27 Proc. Wasser (4 At. = 3,17). Hält im Mittel 43,27 Proc. Pt, 31,42 SO^3 (Rechn. 43,52; 31,67). CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 32).

γ. $3([4NH^3,Pt].O^2.SO^2),H^2.O^2.SO^2,H^2O$. — Aus einer conc. Lösung von *α*, die mit schwefels. Thonerde und wenig Schwefelsäure versetzt war, krystallisirten zuerst einige Blätter, wahrscheinlich von *β*, dann wohlausgebildete, 4-seitige, zerbrechliche Prismen, welche beim Trocknen 1,82 Proc. Wasser (1 At. = 1,54) verloren. Hielt im Mittel 48,61 Proc. Pt, 27,14 SO^3 (Rechn. 49,40; 26,63). CLEVE (*a. a. O.*).

T. *Schwefelsaures Platinoxydul-Ammoniak mit Platinamidür.* — *Sulphate of diplato-semidiammine.* CLEVE. — Das Anhydrohydrat (III, 1091) bildet mit verdünnter Schwefelsäure ein schwarzes amorphes Pulver, mit wenig Wasser zu waschen, zu pressen und bei 100° zu trocknen. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 57).

	Bei 100°.		CLEVE (Mittel).
N^4H^{10}	66	11,83	
2 Pt	396	70,96	70,36
S	32	5,74	5,59
4 O	64	11,47	
$[2NH^3,Pt].O^2.SO^2,Pt(NH^2)^2$	558	100,00	

U. *Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Platinammoniumsalze.* — *α*. *Basisches.* — *Sulphate of hydroxylo-platinammine.* CLEVE. — Aus Platinammoniumchlorid (III, 1120) und schwefels. Silberoxyd. Das Filtrat liefert beim Eindampfen harte strohgelbe Krusten, aus Aggregaten mikroskopischer Nadeln bestehend. Schwer in Wasser löslich. Bei Zusatz von Salzsäure scheiden sich lange ziegelgelbe Nadeln ab, wahrscheinlich von einem Chlorosulphat, aber mit Oktaedern von Platinammoniumchlorid gemischt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 40).

	α. Neben Vitriolöl oder bei 100°.		CLEVE (Mittel).
2 N	28	7,37	
10 H	10	2,63	
Pt	198	52,10	51,66
S	32	8,42	8,65
7 O	112	29,48	
$(HO)^2.[2NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	380	100,00	

Salz *a* war nicht ganz frei von Silber. CLEVE.

β. *Normales.* — *αα*. *Wasserfrei.* *Doppeltschwefels. Platinamin.* GERHARDT. — Man löst das Platinammoniumoxydhydrat (III, 1091) in Schwefelsäure, dampft ab und behandelt mit Weingeist, worin das Salz unlöslich ist. — Getrocknet gelb. Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. Schmeckt sauer. Hält bei 120° getrocknet 46 Proc. Platin (Rechn. 46,69). GERHARDT. — *ββ*. *Gewässert.* — *Sulphate of sulphato-platinammine.* CLEVE. — Man dampft die mit Schwefelsäure versetzte Lösung von *α* ein. — Gelbweiße Krystallmasse, die, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 100° 5,24 Proc. Wasser verliert (Rechn. für 1½ At. = 5,66). In Wasser unter Zersetzung und Bildung von *α* leicht löslich. CLEVE (*a. a. O.*).

	β, $\beta\beta$ neben Vitriolöl.		Cleve (Mittel).
2 N	28	5,85	
12 H	12	2,51	
Pt	198	41,44	41,23
2 S	64	13,39	13,80
11 O	176	36,81	
$SO^2.O^2.[2NH^3,Pt].O^2.SO^2,3H^2O$	478	100,00	

b. *Platinsemidiammoniumsalz.* $(HO)^2.[2NH^3,Pt].O^2.SO^2$? — Platinsemidiammoniumchlorid scheidet beim Kochen mit schwefels. Silberoxyd und Wasser, vollständiger, wenn die Lösung an einem warmen Orte verdunstet wird, Chlorsilber ab; bei weiterem Einengen erzeugt es eine gelbe plasterähnliche halbflüssige Masse. Aus dieser erhält man durch Auflösen in heißem Wasser kleine Kugeln, welche zur halbflüssigen Schicht zusammenfließen und nach vollständigem Erkalten ein gelbes Harz bilden. Hält, bei 100° getrocknet, 55,40 Proc. Platin und 8,19 Schwefel (Rechn. 54,68 u. 8,84). Das harzige Salz löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; aus der etwas concentrirten Lösung scheiden sich kleine weißliche Körner, vielleicht das normale schwefels. Salz, die jedoch kaum von anhängender Schwefelsäure frei zu erhalten sind. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 62).

c. *Platindiammoniumsalze.* — α. *Basisches.* — $\alpha\alpha$. *Sulphate of hydroxylo-platindiammine.* Cleve. — Kocht man genau gleiche Atome von $\beta\beta$ und Barythydrat, so setzt sich schwefels. Baryt ab, eine Spur Ammoniak entweicht, und man erhält eine farblose oder schwach gelbliche Lösung. Letztere hält weder Baryt noch Ammoniak, wahrscheinlich aber das basische Oxydhydrat $SO^2.O^2.[4NH^3,Pt].(OH)^2$, da sie rasch Kohlensäure absorbirt, alkalisch reagirt, Kupfervitriollösung blau fällt, den Niederschlag, obwohl in geringer Menge, mit blauer Farbe wieder auflöst und salpeters. Quecksilberoxydul schwarz fällt. Beim Verdunsten in einer Retorte scheidet die kochende Flüssigkeit bei einer gewissen Conc. an den Gefäßwänden stark haftende Halbkugeln ab, die aus prismatischen Krystallen von $\alpha\alpha$ bestehen. Sie verlieren neben Vitriolöl oder bei 100° nicht an Gewicht und lösen sich sehr schwer in kochendem Wasser. — Unterscheidet sich von dem genannten isomeren Oxydhydrat dadurch, daß alle Schwefelsäure durch Chlorbarium abgeschieden wird (gef. 18,89 Proc. SO^3; Rechn. 20,21); auch dadurch, daß Salzsäure nicht die Verbindung $SO^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2$, sondern das Platindiammoniumchlorid $4NH^3,PtCl^4$ selbst abscheidet (gef. 47,46 Proc. Pt, 33,07 Cl; Rechn. 48,53 u. 34,79). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 7, No. 6, 12).

	$\alpha\alpha$.		Cleve.
4 N	56	14,15	14,69
14 H	14	3,53	
Pt	198	49,88	50,16
SO^3	80	20,21	19,94
3 O	48	12,13	
$(HO)^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$	396	100,00	

$\beta\beta$. *Sulphate of Sulphato-hydroxylo-platindiammine.* Cleve. — Man erhitzt das Salz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$ (III, 1112) mit genug schwefelsaurem Silberoxyd und mit Wasser. $2(Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2) + 2\,Ag^2.O^2.SO^2 + 2H^2O = \left(\begin{smallmatrix}SO^2.O^2.\\HO.\end{smallmatrix}[4NH^3.Pt]\right)^2.O^2.SO^2 + 4AgBr + H^2.O^2.SO^2$. Vergl. III, 1094. Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich alles Bromsilber ab, wobei die anfangs citron-

gelbe Lösung farblos wird und beim Erkalten eine fast weiße Salzmasse liefert, die aus heißem Wasser umkrystallisirt wird. — Rechtwinklige, fast tafelförmige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Schwer löslich in Wasser. Nur 1/3 der Schwefelsäure wird durch Barytsalze gefällt (gef. im Mittel 9,65; Rechn. 8,98). — Conc. Schwefelsäure löst zur farblosen Flüssigkeit; Wasser scheidet daraus weiße Flocken, aller Wahrscheinlichkeit nach von *β*, (gef. 40,73 Proc. Pt, 36,34 SO^3; Rechn. 41,59 u. 33,36), durch Kochen mit Brombarium und Wasser nicht angreifbar. — Es gelingt nicht, durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Salz die Verbindung *αα* darzustellen. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 68. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 6, 10).

	Zwischen Papier gepreßt. *ββ*.		Cleve (Mittel).
8 N	112	12,34	12,42
32 H	32	3,52	3,55
2 Pt	396	43,60	43,85
3 SO^3	240	26,44	26,82
8 O	128	14,10	
$\left(\begin{smallmatrix}SO^2.O^2\\H.O.\end{smallmatrix}[4NH^3,Pt]\right)^2.O^2.SO^2,3H^2O$	908	100,00	

Die rationelle Formel von *ββ*, welche hier nur angedeutet ist, wurde von Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, 407 f.) gegeben.

β. *Normales*. — *Sulphate of sulphato-platindiammine*. Cleve. — Durch Zusammenreiben des salpeters. Salzes $(HO).(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1142) mit conc. Schwefelsäure wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser eine weiße, voluminöse Fällung abscheidet. — Scheint sich auch aus *α*, *ββ* bei ähnlicher Behandlung zu bilden. — Weiß, amorph. Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° 1,3 Proc. Wasser (Rechn. für 2/3 At. H^2O = 1,25), bei 120° nichts weiter; bei 130° schwärzt und zersetzt es sich.

	Neben Vitriolöl.		Cleve (Mittel).
4 N	56	11,75	
14 H	14	2,94	
Pt	198	41,59	41,46
2 SO^3	160	33,63	33,98
3 O	48	10,08	
$SO^2.O^2[4NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	476	100,00	

d. *Diplatindiammoniumsalz*. — *Sulphate of hydroxylo-diplatinammine*. Cleve. Wird durch Fällung des entsprechenden salpeters. Salzes (III, 1144) mit Schwefelsäurehydrat als schneeweißes amorphes Pulver erhalten. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 16).

	Neben Vitriolöl oder bei 100°.		Cleve.
4 N	56	14,11	
15 H	15	3,78	3,83
Pt	198	49,87	49,80
SO^3	80	20,15	20,60
3 O	48	12,09	
$(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(SO^2)^2,2H^2O$	397	100,00	

V. *Schwefelsaures Ammonium-Platinoxyd?* — *Basisch.* — Neutralisirt man schwefels. Platinoxyd mit Ammoniak und kocht einige Minuten, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blaßbraunes geschmackloses luftbeständiges Pulver nieder, welches in der Hitze schwach verpufft, durch kochendes Kali zersetzt wird und sich in erhitzter Salz- oder Schwefelsäure, aber nicht in Wasser löst. E. Davy.

W. *Platinjodür-Ammoniak.* — a. *Platosammoniumjodid.* — In Wasser gelöstes Platodiammoniumjodid entwickelt beim Kochen Ammoniak und scheidet ein schön orangegelbes sehr schwerlösliches Pulver ab. — Löst sich leicht in Ammoniak unter Wiederbildung von c. Reiset. Vereinigt sich direct mit 2 At. Jod zu schwarzem amorphem Platinammoniumjodid (III, 1105). Kochende Salpetersalzsäure entwickelt Jod und bildet gelbe Quadratoktaeder, ohne Zweifel von Platinammoniumchlorid. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 16). — b. *Platosemidiammoniumjodid.* — Beim Vermischen conc. Lösungen von Jodkalium und salpeters. Platosemidiammoniumoxyd erstarrt die Flüssigkeit bald zu feinen gelben mikroskopischen Krystallen. — Löst sich, obwohl schwierig, in kochendem Wasser. Liefert mit Ammoniak Platodiammoniumjodid, mit heißer Salpetersalzsäure Joddämpfe und beim Erkalten der Lösung mikroskopische rhombische Schuppen, dem Platinsemidiammoniumchlorid ähnlich; mit Jod ein Hyperjodid (III, 1107). Cleve (*a. a. O.*, 44).

	a.		Reiset. (Mittel).		b. Bei 100°.		Cleve.
2 N	28	5,76	5,75	2 N	28	5,76	
6 H	6	1,24	1,48	6 H	6	1,24	
Pt	198	40,73	40,50	Pt	198	40,73	40,12
2 J	254	52,27	52,33	2 J	254	52,27	51,50
$[2NH^3,Pt].J^2$	486	100,00	100,06	$[2NH^3,Pt].J^2$	486	100,00	

c. *Platodiammoniumjodid.* — 1. Man fällt eine frisch bereitete, conc. Jodbariumlösung durch die berechnete Menge normales schwefels. Platodiammoniumoxyd in siedend gesättigter Lösung. Das heiße Filtrat setzt perlglänzende Blätter ab, die sich an der Luft zu färben scheinen. — 2. Aus a und Ammoniak. — Das trockne Salz verändert sich nicht bei 120°, die Lösung liefert beim Kochen unter Ammoniakentwicklung Salz a. Reiset.

			Reiset (Mittel).
4 N	56	10,91	10,93
12 H	12	2,36	
Pt	198	38,03	37,83
2 J	254	48,70	
$[4NH^3,Pt].J^2$	520	100,00	

X. *Platinjodid-Ammoniak.* — a. *Platinammoniumjodid.* — Wird durch Einwirkung von Jodtinctur auf Platosammoniumjodid als schwarzes amorphes Pulver erhalten, welches beim Kochen mit Ammoniak braun und anscheinend zu Platinjodidamidür-Ammoniak wird (III, 1107). Gef. 37,4 Proc. Pt (Rechn. 37,6). Beim Kochen mit starker Kalilauge wird es orangegelb, unter Entwicklung von wenig oder keinem Ammoniak. Der gewaschene gelbe Körper scheint nach der Stärke der Lauge oder der Zeit der Einwirkung von verschiedener Zusammensetzung zu sein (gef. bei verschiedenen Darstellungen: 50,97 Proc. Pt, 33,97 J; 51,19 Pt, 7,64 N; 63,92 Pt, 15,02 J; 59,4 Pt). Er ist unlöslich

in Wasser. Mit Säuren liefert er schwarze Körper, welche enthalten: bei Anwendung von Schwefelsäure 49 Proc. Pt und nur 3 S; bei Anwendung von Salzsäure 47,97 Proc. Pt, 34,47 J, 6,0 Cl. Auch Salpetersäure färbt anfangs schwarz, beim Kochen wird unter Entwicklung einiger Joddämpfe ein gelber Körper von wechselnder Zusammensetzung gebildet. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert bei starkem Einengen leicht lösliche jodfreie Krusten, vielleicht von salpetrigsalpeters. Platinammoniumoxyd. Gef. 43,75 Proc. Pt, 18,22 N (Rechn. für $[2NH^3,Pt]O^2,N^2O^3,N^2O^5$ = 44,18 u. 18,76). — Der durch Kochen von a mit starker Kalilauge erhaltene gelbe Körper entwickelt beim Kochen mit übermangans. Kali und Salzsäure langsam Jod und läßt ein amorphes Pulver, 57,8 bis 58,8 Proc. Pt und 27,2 bis 28,5 Proc. Cl haltend. Vgl. Y, a u. c. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 32). — b. *Platindiammoniumjodid. Jodide of iodo-platindiammine.* CLEVE. — 1. Man zersetzt das salpeters. Salz von GROS, $Cl^2.[Pt,4NH^3].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154) mit überschüssigem Jodkalium. — 2. Scheint sich auch beim Behandeln von Platodiammoniumjodid (III, 1105) mit Jod zu bilden. CLEVE. — 3. Sehr leicht und schön durch Fällen von Platodiammoniumchlorid mit Kaliumtrijodid zu erhalten. S. M. J. — Schwarze graphitähnliche Schuppen, die unter dem Mikroskop als rhombische, oft farrenkrautartig vereinigte Tafeln und bei großer Dünne dunkelbraun durchsichtig erscheinen. Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz wird erst bei 130 bis 140° zersetzt unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen. — Löst sich in Wasser, besonders in kochendem, die Lösung scheidet beim Schütteln mit Quecksilber Quecksilberjodür ab und liefert eine farblose Flüssigkeit, aus welcher beim Einengen fettglänzende Schuppen, wahrscheinlich von Platodiammoniumjodid anschießen. CLEVE. Kocht man einige Zeit, so setzt das Filtrat beim Erkalten citrongelbe Nadeln von $J^2.[4\,NH^3,Pt].J^2, 2\,HgJ^2$ ab. S. M. J. Salpeters. Silberoxyd scheidet allmählich alles Jod als Jodsilber ab, unter Bildung eines farblosen schwerlöslichen Salzes. Ammoniak färbt in der Kälte dunkelbraun, beim Kochen löst es theilweise unter Hinterlassung von Platinjodidamidür-Ammoniak (III, 1107). CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 49. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 1).

	a.		CLEVE.
$2\,NH^3$	34	4,60	
Pt	198	26,74	26,65
4 J	508	68,66	68,34
$J^2.[2NH^3,Pt].J^2$	740	100,00	

	b.		CLEVE. (1) (Mittel.)	S. M. J. (3) (Mittel.)
4 N	56	7,24	6,96	
12 H	12	1,55	1,65	
Pt	198	25,59	25,77	25,24
4 J	508	65,62	65,87	65,63
$J^2.[4NH^3,Pt].J^2$	774	100,00	100,25	

Y. *Platinjodürjodid-Ammoniak.* — a. $4NH^3, Pt^2J^6$. *Jodide of diplatinammine.* CLEVE. — Der (63,92 Proc. Platin haltende) gelbe Körper, welcher beim Kochen von Platinjodid-Ammoniak a mit Kalilauge entsteht, wird beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in ein schwarzes, amorphes Pulver verwandelt, das 32,69 Proc. Platin, 61,64 Jod hält (Rechn. 32,29; 62,12). Vergl. c. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 34). — b. $8NH^3,Pt^2J^6$. *Jodide of iodo-diplatindiammine.* CLEVE. — Aus der Verbindung von Diplatindiammoniumjodid mit salpetersaurem Diplatindiammoniumoxyd und aus Jodkalium. — Schwarze Fällung, die, neben Schwefelsäure getrocknet, 30,8 Proc. Platin und 59,33 Jod hält (Rechn. 30,59 u. 58,90). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 12). — c. $8NH^3,3PtJ,PtJ^4$. — Wird der unter a erwähnte gelbe Körper kurze Zeit mit Jodwasserstoffsäure gekocht, dann mit überschüssiger Säure 12 Stunden hingestellt, so entsteht ein schwarzes Pulver mit 36,79 Proc. Platin, welches wieder mit Jodwasser-

stoffsäure behandelt 36,02 Proc. Pt und 57,7 J (Rechn. 36,02 u. 57,79), nochmals mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, nur 30,7 Proc. Pt hielt. Auch die von diesem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit (s. X, a) liefert beim Neutralisiren mit Jodwasserstoff ein schwarzes amorphes Pulver, das einmal 35,97 Proc. Pt und 57,17 J hielt (Rechn. für c = 36,02 u. 57,79), ein andermal 32,61 Pt (Rechn. für a = 32,29). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 34). — d. $16NH^3,7PtJ^2,PtJ^4$. — Beim Kochen von c mit Natron erhält man ein gelbes Pulver und eine alkalische Flüssigkeit. Das erstere liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure ein schwarzes amorphes Pulver mit 38,44 Proc. Pt, 54,60 J (Rechn. 38,24 u. 55,19); auch die Flüssigkeit erzeugt bei dieser Behandlung dieselbe Verbindung (gef. 37,58 Proc. Pt, 55,62 J). — Platinammoniumjodid und diese Körper scheinen eine Art homologe Reihe zu bilden von der allgemeinen Zusammensetzung: $Pt^4(NH^3)^{2n}J^{2n+2}$. Cleve (*An bei c a. O.*)

Z. *Platinhyperjodid-Ammoniak. Polyiodide of platinsemidiammine.* Cleve. — Man fügt heiße Jodtinctur zu Platosemidiammoniumjodid (III, 1105). — Schwarzes Krystallpulver, aus mikroskopischen kleinen hexagonalen, schwarzen oder tief purpurnen Tafeln bestehend, die anscheinend verzerrte Reguläroktaeder sind. — Löst sich ziemlich schwierig in Wasser mit tief purpurrother Farbe. Alkalien färben bräunlich, dann zinnoberroth, beim Erhitzen unter reichlicher Ammoniakentwicklung gelb. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zuerst einen schwarzen voluminösen Niederschlag, dann Krystalle der ursprünglichen Verbindung ab. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 59).

	Bei 100°.		Cleve (Mittel).
2 N	28	2,81	2,90
6 H	6	0,61	
Pt	198	19,91	19,78
6 J	762	76,37	75,28
$J^3.[2NH^3,Pt].J,J^2$	994	100,00	

AA. *Platinjodidamidür-Ammoniak.* $6NH^3,PtJ^4,Pt(NH^2)^2,H^2O$. *Anhydro-iodide of diplatindiammine.* Cleve. — Man kocht Platindiammoniumjodid (III, 1106) mit kaustischem Ammoniak, wäscht mit Ammoniak, trocknet zwischen Papier, dann neben Vitriolöl. — Chromgelbe, mikroskopische rhombische Tafeln. Beim Erwärmen mit salpeters. Silberoxyd scheidet sich Jodsilber ab; aus der heiß filtrirten Flüssigkeit krystallisiren beim Erkalten kleine farblose, nicht näher untersuchte Nadeln. Salpetersäure bildet die Verbindung von salpetrigsalpeters. Platindiammoniumoxyd mit Platindiammoniumjodid. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 50. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 4. — *Das.* 10, *No.* 9, 14).

	Neben Schwefelsäure.		Cleve (Mittel).
8 N	112	10,60	10,63
24 H	24	2,27	2,12
2 Pt	396	37,60	37,24
4 J	508	48,11	48,23
O	16	1,42	
$6NH^3,PtJ^4,Pt(NH^2)^2,H^2O$	1056	100,00	

BB. *Ammoniumplatinjodid.* — a. NH^4J,PtJ^4? — Darstellung wie b. Kleine metallglänzende schwärzliche quadratische Tafeln. Wasserfrei, luftbeständig, wenig in Wasser und nicht in Weingeist löslich. Läßt beim Glühen 23 Proc. Pt (Rechn. 23,25). Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, 715). — b. $2NH^4J,PtJ^4$. — Man

löst Platinjodid in Jodammonium und verdunstet neben gebranntem Kalk. — Schwarze metallglänzende spröde Würfeloktaeder mit vorherrschenden Oktaederflächen, kleiner als die des Kaliumsalzes. O : O = *109°20'. Ueberschüssiges Jodammonium verändert diese Form nicht. Vergleiche das Kaliumsalz. Spec. Gew. 4,61. — Leicht in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich allmählich unter Abscheidung von feinvertheiltem Platinjodid, durch Schlämmen mit Weingeist, der das Salz nicht löst, zu entfernen. Vielleicht rührt also der hohe Platingehalt in LASSAIGNE's Jodid a von beigemengtem Platinjodid her. TOPSÖE (*Overs. o. K. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 84).

			TOPSÖE (Mittel).
2 NH^4	36	3,61	
Pt	198	19,83	19,66
6 J	762	76,55	76,24
$2NH^4J,PtJ^4$	996	100,00	

Beim Behandeln von Platinjodid oder Kaliumplatinjodid mit kaltem oder heißem Ammoniak scheidet sich allmählich ein zinnoberrothes Pulver aus der fast farblos werdenden Flüssigkeit. Es verliert bei 162° kein Wasser, erst bei höherer Temp. giebt es Wasser, Jod und Jodammonium ab. Hält 38,01 Proc. Pt, 6,26 N, 1,15 H, 48,37 J (Rechn. für $4NH^3,PtO^2,PtJ^4,2H^2O$ = 38,12; 5,44; 1,54; 48,73). KANE (*Phil. Trans.* 1842, 299).

CC. *Phosphorsaures Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak.* — *Phosphate of iodo-diplatindiammine.* CLEVE. — Aus der Verbindung von salpeters. Diplatindiammoniumoxyd mit Diplatindiammoniumjodid (III, 1146) fällt überschüssiges phosphors. Natron feine zusammengeballte Nadeln. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 12).

	Bei 100°.		CLEVE.
8 NH^3,H^2O^3,J^2	440	45,00	
2 Pt	396	40,48	40,91
P^2O^5	142	14,52	14,02
$J^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(PO)^2.(OH)^2$	978	100,00	

DD. *Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak. Sulphate of iodo-platindiammine.* CLEVE. — Schwefelsaures Platodiammoniumoxyd vereinigt sich direct mit Jod. — Ziemlich schwerlösliches sandelfarbenes Krystallpulver, aus kurzen, wohlausgebildeten, schief rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung bestehend. Entläßt beim Erhitzen Wasser, schweflige Säure und Jod. — Färbt selbst in kleinen Mengen Wasser intensiv gelb, beim Kochen der Lösung entweicht Jod. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 93).

			CLEVE.
4 NH^3	68	11,04	
Pt	198	32,14	32,40
SO^4	96	15,59	16,17
2 J	254	41,23	
$J^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$	616	100,00	

EE. *Schwefelsaures Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak. Sulphate of iodo-diplatinammine.* CLEVE. — Aus der Verbindung von salpeters. Diplatindiammoniumoxyd mit Diplatindiammonium-

jodid (III, 1146) fällt Schwefelsäurehydrat ein voluminöses amorphes chromgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 12).

	Bei 100°.		CLEVE.
8 NH^3,O^2,J^2	422	43,16	
2 Pt	396	40,48	40,24
2 SO^3	160	16,36	16,86
$J^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(SO^2)^2$	978	100,00	

FF. *Stickoxyd-Platinbromid.* 2NOBr,$PtBr^4$. — Bildet sich beim Auflösen des Platins in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und überschüssiger Salpetersäure, als dunkelbraunes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Krystallpulver. — Zersetzt sich in Berührung mit Feuchtigkeit unter Entwicklung salpetriger Dämpfe augenblicklich und selbst neben Chlorcalcium schnell unter Abgabe von Stickstoffoxybromid. Die schnell zwischen Papier gepreßte Verbindung läßt beim Glühen 26,65 bis 28,1 Proc. Platin (Rechn. 27,35). TOPSÖE (*Overs. o. K. D. Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 2; *J. B.* 1868, 274).

GG. *Platinbromür-Ammoniak.* — a. *Bromide of Platosammine.* CLEVE. — Bromkalium fällt aus wässrigem salpeters. Platosammoniumoxyd augenblicklich hellgelbe kurze mikroskopische Nadeln, die bei 100° getrocknet fast weiß sind. — Wenig löslich, selbst in heißem Wasser, aus dem sie beim Erkalten krystallisiren. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 16). — b. *Bromide of Platosemidiammine.* CLEVE. — Wie a, aber aus salpeters. Platosemidiammoniumoxyd. Bei conc. Lösungen füllt sich die Flüssigkeit bald mit glänzenden goldgelben Nadeln, welche sich auf dem Filter bald in flache ziegelrothe mikroskopische Nadeln verwandeln. Aus der siedenden Lösung der rothen Nadeln scheidet sich wieder das goldgelbe Salz. — Leicht in Ammoniak zu Platodiammoniumbromid (s. u.) löslich. Vereinigt sich leicht mit Brom zu Platinsemidiammoniumbromid. CLEVE (*a. a. O.* 44).

	a. Bei 100°.		CLEVE.		b. Bei 100°.		CLEVE.
2 NH^3	34	8,68		2 NH^3	34	8,68	
Pt	198	50,49	50,65	Pt	198	50,49	50,41
2 Br	160	40,83	40,67	2 Br	160	40,83	40,74
$[2NH^3,Pt].Br^2$	392	100,00		$[2NH^3,Pt].Br^2$	392	100,00	

c. *Bromide of Platodiammine.* CLEVE. — Man zersetzt das normale schwefels. Platodiammoniumoxyd (III, 1101) mit der berechneten Menge Brombarium und verdunstet das Filtrat neben Vitriolöl. — Vierseitige rechtwinklige flache Prismen oder Tafeln, durch Domen zugeschärft. — Leicht in Wasser löslich. Verwittert an trockner Luft und verliert bei 100° sein Krystallwasser. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 29).

	Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE (Mittel).
8 NH^3	136	15,02	
2 Pt	396	43,70	43,83
4 Br	320	35,32	34,85
3 H^2O	54	5,96	6,34
$2([4NH^3,Pt].Br^2),3H^2O$	906	100,00	

HH. *Platinbromid-Ammoniak.* — a. *Basisches. Bromide of hydroxylo-bromo-platindiammine.* Cleve. — Vermischt man heiße Lösungen von Bromammonium u. der Platindiamminverbindung (HO)Br.[4NH³, Pt].O².(NO²)² (s. unten γ), so scheidet sich beim Erkalten ein brandgelbes Pulver aus, bestehend aus kurzen rhombischen quer abgestumpften Prismen. Sehr schwer in Wasser löslich. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 59).

	Neben Vitriolöl.		Cleve.
HO, 4 NH³	85	16,26	
Pt	198	37,85	37,41
3 Br	240	45,89	46,03
(HO)Br.[4NH³,Pt].Br²	523	100,00	

b. *Normales.* — α. *Bromide of bromo-platinammine.* Cleve. — Man fügt Brom zu mit Wasser vermischtem Platosammoniumbromid. — Schweres orangegelbes Pulver, aus wohlausgebildeten vierseitigen mikroskopischen Tafeln oder Oktaedern bestehend. Schwer in Wasser mit intensiver Farbe löslich. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 31). — β. *Bromide of platinsemidiammine.* Cleve. — Wird wie a bei Anwendung von Platosemidiammoniumbromid als orangegelbes Krystallpulver erhalten, welches, aus heißem Wasser umkrystallisirt, wohl ausgebildete glänzende dunkelrothe Schuppen liefert. Sie bestehen aus' mikroskopischen flachen Prismen oder dünnen rhombischen und hexagonalen Tafeln. Schwer in kaltem Wasser mit tief gelber Farbe löslich. Cleve (*a. a. O.*, 59).

	α.		Cleve.		β. Bei 100°.		Cleve.
2 NH³	34	6,17		2 NH³	34	6,17	
Pt	198	35,85	36,51	Pt	198	35,85	35,80
4 Br	320	57,98	57,46	4 Br	320	57,98	57,98
Br².[2NH³,Pt].Br²	552	100,00		Br³.[2NH³,Pt].Br	552	100,00	

γ. *Bromide of bromo-platindiammine.* Cleve. — Man vermischt heiße Lösungen von Bromammonium und der Verbindung von salpeters. Platindiammoniumoxyd mit Platindiammoniumbromid (III, 1150). Orangegelbe Fällung, wenig in heißem Wasser mit citrongelber Farbe löslich, daraus bei langsamem Erkalten in kleinen diamantglänzenden orangerothen Doppelpyramiden anschießend. Kurze Zeit mit salpeters. Silberoxyd erhitzt, scheidet es Bromsilber ab; die heißfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten ein schweres hellgelbes Krystallpulver, aller Wahrscheinlichkeit nach von (HO)Br.[4NH³, Pt].O².(NO²)². Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 48).

	γ. Bei 100°.		Cleve (Mittel).
4 N	56	9,56	
12 H	12	2,05	2,51
Pt	198	33,78	33,93
4 Br	320	54,61	53,84
Br².[4NH³,Pt].Br²	586	100,00	

JJ. *Ammoniumplatinbromid.* 2NH⁴Br,PtBr⁴. — Durch Fällen des Wasserstoffplatinbromids mit Bromammonium. — Orangerothes Krystallpulver von der Farbe des Goldschwefels. Wird durch langsames Erkalten der siedenden oder durch langsames Verdunsten der kalten Lösung

in großen karmoisinrothen Würfeloktaedern mit vorherrschendem Oktaeder erhalten. Spec. Gew. 4,20. — 1 Th. löst sich in 200 Th. Wasser von 15° mit tief orangerother Farbe. Hält bei 100° getrocknet 27,73 Proc. Platin (Rechn. 27,72). TOPSÖE (*Overs. over K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1868, 127).

KK. *Kohlensaures Platindiammoniumoxyd mit Platindiammoniumbromid. Carbonate of carbonato-bromo-platindiammine.* CLEVE. — Vermischt man das wässrige Platindiammoniumsalz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1150) mit überschüssigem wässrigem Ammoniak, so bildet sich eine voluminöse, weißgelbe Fällung, die aus mikroskopischen Nadeln und Körnern besteht. Mehrtägige Berührung mit der Mutterlauge an einem warmen Ort verwandelt diesen Niederschlag unter bedeutender Volumverminderung in kleine Krystallkörner, die mit kaltem Wasser zu waschen, zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen sind. — Verliert erst bei 140° Ammoniak, in stärkerer Hitze tritt unter zischendem Geräusch Zersetzung ein. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 73).

			CLEVE (Mittel).
8 N	112	11,86	
32 H	32	3,39	3,24
2 Pt	396	41,95	40,32
2 Br	160	16,95	17,07
3 C	36	3,81	3,82
13 O	208	22,04	
$Br.[4NH^3,Pt].O^2.CO$ $\frac{CO.O^2}{Br.}[4NH^3,Pt].O^2.CO,4H^2O$	944	100,00	

CLEVE stellt einen Salpetersäuregehalt als möglich hin. In der That ist die große Abweichung im Platingehalte, welche CLEVE in Folge eines Rechenfehlers übersah, auffallend. S. M. J.

LL. *Phosphorsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak.* — a. *Phosphate of monobromoplatindiammine.* CLEVE. — Man fällt das Platindiammoniumsalz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1150) mit $^2/_3$-gesättigtem phosphors. Natron. — Schmutziggelbe mikroskopische kurze 6-seitige Prismen oder Blätter. — Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Kupfer oder Zink werden nach einiger Zeit metallglänzende blaugrüne, nicht näher untersuchte Schuppen gebildet, ohne daß Salpetersäure angezeigt wird. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 75). — b. *Phosphate of bromo-platindiammine.* CLEVE. — Wird neben Platindiammoniumbromid und Salz a durch Einwirkung von Brom auf $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Platodiammoniumoxyd (III, 1095) als das am leichtesten lösliche Salz erhalten. — Citrongelbe, ziemlich große, flache Prismen oder Nadeln, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. — Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 100° 5,44 Proc. Wasser (2 At. = 5,49). CLEVE (*a. a. O.*, 98).

	a. Neben Vitriolöl.		CLEVE (Mittel).
4 N	56	11,74	
16 H	16	3,36	3,32
Pt	198	41,51	40,49
Br	80	16,77	17,05
P	31	6,49	7,00
6 O	96	20,13	
$Br.[4NH^3,Pt].O^3.PO,2H^2O$	477	100,00	

	b. Neben Vitriolöl.		Cleve.
4 NH^3, 4 H^2O,O	156	23,79	
Pt	198	30,17	29,74
P^2O^5	142	21,65	21,28
2 Br	160	24,39	25,05
$Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(PO)^2.(HO)^4,2H^2O$	656	100,00	

Cleve drückt durch seine Formel von a aus, daß $^1/_3$ der Atomgruppe PO^4 an Platin, $^2/_3$ an Ammoniak gebunden ist, was bei obiger Schreibweise nicht wiedergegeben werden konnte.

MM. *Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak.* — a. *Sulphate of bromo-platinmonodiammine.* Cleve. — Bei Zusatz von Brom zu schwefelsaurem Platomonodiamin (III, 1100). — Schön gelbe, mikroskopische Nadeln. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 100 bis 110° 1,99 Proc. Wasser ($^1/_2$ At. = 1,72). Ohne Schwierigkeit in Wasser löslich. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 69). — b. *Sulphate of bromo-platindiammine.* Cleve. — Man tropft Brom in heißes wässriges schwefels. Platodiammoniumoxyd, wo sich Salz b sogleich als hellcitrongelbes schweres Krystallpulver abscheidet, welches aus kurzen schiefen 4- bis 6-seitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung gebildet ist. Sehr schwer in Wasser löslich. Eine hinreichende Menge schwefels. Silberoxyd scheidet alles Brom ab, unter Bildung von schwefels. Platindiammoniumoxyd c, α, $\beta\beta$ (III, 1103), die Hälfte der hierzu nöthigen Menge liefert Salz d. Essigs. Silberoxyd bildet das Salz $2\left(\begin{smallmatrix}C^2H^3O.O.\\H.O.\end{smallmatrix}[4NH^3,Pt].O^2.SO^2\right)$, $3H^2O$, welches bei Doppelzersetzungen die Schwefelsäure gegen andere Säuren austauscht. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 92). — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 6).

	a. Neben Vitriolöl.		Cleve.
3 NH^3,H^2O,O^4	133	25,44	
Pt	198	37,84	37,60
S	32	6,12	6,39
2 Br	160	30,60	30,65
$Br^2.[3NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	523	100,00	

	b. Neben Vitriolöl.		Cleve. (Mittel)
4 N	56	10,73	10,84
12 H	12	2,30	2,47
Pt	198	37,92	38,12
2 Br	160	30,65	30,43
SO^3	80	15,33	15,50
O	16	3,07	
$Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$	522	100,00	

c. *Bromide of sulphato-hydroxylo-platindiammine.* Cleve. — Aus gleichen At. Brombarium und schwefels. Platinoxyd-Ammoniak c, α, $\beta\beta$ (III, 1103). Das eingeengte Filtrat setzt farblose oder gelbliche wohlausgebildete Tafeln ab, leicht in Wasser löslich. Sie verlieren nach dem Pressen zwischen Papier bei 100° 6,89 Proc. Wasser (Rechn. 7,27). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 6, 8). — d. *Sulphate of bromo-sulphato-platindiammine.* Cleve. — Man kocht 2 At. des Salzes b mit 1 At. schwefels. Silberoxyd und Wasser, wobei das Bromsilber leicht abgeschieden wird und das hellgelbe Filtrat beim Erkalten schwefelgelbe zusammengeballte Nadeln absetzt, die neben Schwefelsäure getrocknet bei 150° 2,89 Proc. Wasser (Rechn. 1,80) verlieren. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. Nur $^2/_3$ der Schwefelsäure werden durch Barytsalz abgeschieden (gef. 16,59 Proc.; Rechn. 15,98). Ueberschüssiges Bromnatrium bildet dunkelbraunes krystallisches

Platindiammoniumbromid $Br^2.[4NH^3,Pt].Br^2$ (gef. 34,52 Proc. Pt, 53,4 Br; Rechn. 33,93 u. 53,84), Salzsäure einen schweren citrongelben Niederschlag, wahrscheinlich von Platindiammonium-Monobromtrichlorid (III, 1134). CLEVE (*a. a. O.*, 15).

	c. Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE. (Mittel).
4 NH^3,H,O^2	101	20,40	
Pt	198	39,99	39,98
Br	80	16,17	16,21
SO^3	80	16,17	16,09
2 H^2O	36	7,27	6,89
$\frac{SO^2.O^2}{(HO)}.[4NH^3,Pt].Br,2H^2O$	495	100,00	

	d. Neben Vitriolöl.		CLEVE (Mittel).
8 NH^3,O^3	184	18,44	
2 Pt	396	39,68	39,52
2 Br	160	16,03	16,09
3 SO^3	240	24,05	23,75
H^2O	18	1,80	2,89
$Br.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$ $\frac{SO^2.O^2}{Br}.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	998	100,00	

NN. *Schwefelsaures Platinsesquioxyd-Ammoniak mit Platinbromürbromid-Ammoniak.* *Sulphate of bromo-diplatindiammine.* CLEVE. — Aus der Lösung des Diplatindiammoniumsalzes $Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ fällt Schwefelsäure einen weißgelben voluminösen Niederschlag, der, neben Schwefelsäure getrocknet, bei 100° 4,06 Proc. Wasser (2H^2O = 3,91) verliert. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 20).

	Neben Schwefelsäure.		CLEVE (Mittel).
8 NH^3,O^2	168	18,28	
2 Pt	396	43,03	42,84
2 Br	160	17,39	17,57
2 SO^3	160	17,39	16,89
2 H^2O	36	3,91	4,06
$Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(SO^2)^2,2H^2O$	920	100,00	

OO. *Stickoxydplatinchlorid.* — Man dampft die Lösung des Platins in Salpetersalzsäure unter öfterem Zusatz von Salpetersalzsäure so weit ab, daß die Flüssigkeit beim Erkalten zur Hälfte krystallisirt, sammelt auf dem Filter und preßt zwischen Papier. ROGERS u. BOYÉ (*Phil. Mag. J.* 17, 397; *J. pr. Chem.* 26, 150). JÖRGENSEN (*D. Vidensk. Selsk. Skr.* [5], 6, 1865) leitet Salpetersalzsäuredämpfe in conc. Wasserstoffplatinchloridlösung, filtrirt unter einer Glocke mit Schwefelsäure, preßt zwischen Papier und trocknet bei 100°. WEBER (*Pogg.* 131, 441; *J. B.* 1867, 319) fällt die mäßig conc., möglichst wenig Säure haltende Platinchloridlösung mit rauchender Salpetersäure, wobei fast alles Platin als Salz OO abgeschieden wird, filtrirt unter einer Glocke und trocknet auf Ziegeln im Exsiccator. — Pomeranzengelbe kleine Krystalle, ROGERS u. BOYÉ. Würfel, sehr selten andere Formen, JÖRGENSEN. Gelbbraunes Krystallpulver. WEBER. Verliert bei 100° kein Wasser. ROGERS u. BOYÉ. JÖRGENSEN. — Sehr zerfließlich und unter Entwicklung von Stickoxyd äußerst leicht in Wasser löslich. ROGERS u. BOYÉ. JÖRGENSEN. WEBER. An der Luft er-

scheinen rothe Dämpfe, in Kohlensäure farbloses Stickoxyd. GMELIN (*Dieses Handb.* 4. Aufl. 3, 737). JÖRGENSEN. $2NOCl,PtCl^4 + H^2O = 2HCl,PtCl^4 + N^2O^3$. Die salpetrige Säure zersetzt sich aber sogleich mit dem Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure, daher fanden ROGERS u. BOYÉ, welche die Verbindung durch Wasser über Quecksilber zersetzten, zu wenig Stickoxyd. JÖRGENSEN.

			ROGERS u. BOYÉ.	JÖRGENSEN. Mittel, bei 100°.	WEBER (Mittel).
2 N	28	5,95	4,89		5,09
2 O	32	6,79			
Pt	198	42,04	41,26	42,07	40,70
6 Cl	213	45,22	43,89	44,83	43,70
$2NOCl,PtCl^4$	471	100,00			

WEBER trocknete im Exsiccator, wobei eine theilweise Zersetzung kaum zu vermeiden ist. Seine Chlorbestimmungen wurden auf die bei Natriumgoldchlorid (III, 1034) erwähnte Weise ausgeführt. Er nimmt im Salze 1 At. Wasser an.

PP. *Platinchlorür-Ammoniak.* — a. $2NH^3,PtCl^2$. — *α. Platosammoniumsalz.* — 1. Man erhitzt Platodiammoniumchlorid (III, 1117) unter stetigem Umrühren auf etwa 250°, so lange sich Ammoniak entwickelt, und bis sich Salmiaknebel zeigen. REISET. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 15). Der gelbe Rückstand wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, PEYRONE; leichter durch Verwandeln des rohen Chlorids in das entsprechende salpeters. Salz mit salpeters. Silberoxyd, und Fällen des Filtrats durch Salzsäure. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 15). — 2. Man dampft Platodiammoniumchlorid mit sehr überschüssiger Salzsäure zur Trockne ab und zieht durch Wasser den gebildeten Salmiak aus. PEYRONE (*a. a. O.*). — 3. Durch Fällen von schwefels. oder salpeters. Platosammoniumoxyd (III, 1100 u. 1138) mit Salzsäure oder einem gelösten Chloralkalimetall. REISET. — 4. Das grüne Salz von MAGNUS (III, 1124) löst sich bei längerem Kochen mit der conc. Lösung von schwefels., salpeters. Ammoniak oder Salmiak und scheidet sich beim Erkalten als Salz a, *α* (oder *α, β*?) ab. REISET. — Schwefelgelbes Krystallpulver, anscheinend aus mikroskopischen Oktaedern bestehend. CLEVE. Zersetzt sich erst bei etwa 270° unter Entwicklung von Salmiakdämpfen und Salzsäure und läßt Platin: $3(2NH^3,PtCl^2) = 3Pt + 4NH^4Cl + 2HCl + 2N$. PEYRONE. 1 Thl. löst sich in 140 Th. kochendem Wasser, PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 180), in 130 kochendem, 4472 Th. Wasser von 0°. Die Lösung hielt eine sehr geringe Menge Platomonodiammoniumchlorid. CLEVE. — Ammoniak löst leicht zu Platodiammoniumchlorid, Anilin und Aethylamin bilden entsprechende Verbindungen. Salpetersäure löst in der Hitze unter Entwicklung rother Dämpfe; beim Erkalten setzt die gelbe Lösung Krystalle ab. Chlor oder Salpetersalzsäure oder chlors. Kali und Salzsäure liefern kleine orangefarbene Quadratoktaeder von Platinammoniumchlorid (III, 1120). Jod giebt ein schwarzes pulvriges Gemenge von Platinammoniumchlorid und -Jodid, Brom wirkt ähnlich. Salpeters. Silberoxyd scheidet allmählich alles Chlor als Chlorsilber ab. Auf Zusatz von 1 At. salpeters. Silberoxyd zu 1 At. des Salzes a, *α* erhält man ein Filtrat, das beim Erkalten zuerst unzersetztes Salz a, *α* absetzt, dann nach dem Einengen salpeters. Platosammoniumoxyd. Ueberschüssiges Cyankalium löst unter reichlicher

Ammoniakentwicklung; die Lösung liefert beim Verdampfen Kaliumplatincyanür. CLEVE.

			Peyrone.		Reiset.		Cleve.
	Bei 100°.		(1)	(2)	(3)	(4)	(1)
2 N	28	9,24					
6 H	6	1,98	2,10	2,2			
Pt	198	65,36	65,11	64,96	64,93	65,41	65,27
2 Cl	71	23,42					22,94
$[2NH^3,Pt].Cl^2$	303	100,00					

β. Chloride of platosemidiammine. CLEVE. — 1. Man verfährt wie bei Darstellung (2) von Platodiammoniumchlorid (III, 1117). Aus der Lösung des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlages in kochender Salzsäure scheidet sich beim Erkalten dieses Salz zuerst als gelbes Pulver, dann in kleinen gelben Krystallen, während Platodiammoniumchlorid gelöst bleibt. Es wird mit Wasser gewaschen und durch zweimaliges Auflösen in heißer Salzsäure gereinigt. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 1). — 2. Man löst durch Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid dargestelltes Platinchlorür in Salzsäure, neutralisirt mit kohlens. Ammoniak, erhitzt unter Zusatz von noch viel kohlens. Ammoniak zum Kochen, wobei die anfangs granatrothe Lösung allmählich strohgelb wird und nach einiger Zeit einen schmutziggrünen Körper absetzt. Die jetzt filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten dieses Chlorid als gelbes Krystallpulver ab, welches man rasch abfiltrirt, da es sich sonst wieder lösen würde, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von schmutziggrünen Beimengungen befreit. PEYRONE (*a. a. O.*) — 3. Man gießt bei etwa 13° Kalilauge in Antheilen zu einer Lösung von Platinchlorür, die mit kohlens. Ammoniak neutralisirt ist. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 180). — 4. Die braune Lösung von Platinchlorür in kalter Salzsäure färbt sich bei Zusatz von Ammoniak bald gelb und scheidet einen grünlich-gelben Niederschlag ab, der, von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gekocht, in unlösliches MAGNUS' Salz (III, 1124) und in eine Lösung zerfällt, aus der sich beim Erkalten dieses Salz a, β absetzt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 42). — 5. Man fällt schwefelsaures oder salpeters. Platosemidiammoniumoxyd (III, 1100 u. 1139) mit Salzsäure oder einem löslichen Chloralkalimetall. CLEVE. — 6. Man zersetzt das Salz $[4NH^3,Cu]Cl^2,PtCl^2$ unvollständig durch Schwefelwasserstoff ($4NH^3,CuCl^2,PtCl^2 + H^2S = CuS + 2NH^3 + 2NH^4Cl,PtCl^2$), erwärmt das alkalische Filtrat, wobei sich wenig eines sehr feinkörnigen schwarzen Körpers abscheidet, dampft die jetzt gelbe Flüssigkeit ab und läßt erkalten. THOMSEN (*Overs. o. D. Vidensk. Selsk. Skr.* 1867, 229). Der schwarze Körper hält Stickstoff, Wasserstoff, Chlor und etwa 72 Proc. Platin; er explodirt schwach beim Erhitzen und ist in conc. Salzsäure mit brauner Farbe löslich. THOMSEN. Später reducirt THOMSEN (*Privatmitth.*) Wasserstoffplatinchlorid mit Kupferoxydul zu $2CuCl^2,PtCl^2$, fällt aus der Lösung fast alles Kupfer durch vorsichtig zugesetztes kohlens. Ammoniak und scheidet aus dem Filtrat durch Ammoniak Salz β. — Das Platosemidiammoniumchlorid zersetzt sich bei 270°, indem Salmiak und Chlorwasserstoff entweichen. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 51, 9). — 1 Th. löst sich in 33 Th. siedendem Wasser, PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 180), in 26 Th. siedendem, 387 Th. Wasser von 0°. CLEVE. — Nimmt beim Kochen mit Ammoniak 2 At.

Ammoniak auf und wird zu c. — Silbersalze zersetzen unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von Platosemidiammoniumsalzen. 1 At. von Salz a, *β* mit 1 At. salpeters. Silberoxyd zersetzt, liefert ein Filtrat, das ein Gemenge von unzersetztem Salz a, *β* und salpeters. Platosemidiammoniumoxyd hält. Schweflige Säure durch die kochende Lösung von a, *β* geleitet, bildet ein aus dem Chloride und schwefligs. Salz bestehendes Doppelsalz (III, 1129). Schwefligsaures Natron bildet beim Kochen schwefligsaures Platinoxydul-Natron, $2(3Na^2.O^2.SO, Pt.O^2.SO), 3H^2O$. Chlor oder Salpetersalzsäure bilden hexagonale oder rhombische Schuppen von Platinsemidiammoniumchlorid (III, 1121). Beim Kochen mit Natron erhält man das (III, 1091) erwähnte Diplatosemidiammoniumanhydrohydrat. Ueberschüssiges Cyankalium entwickelt Ammoniak und bildet Kaliumplatincyanür. Cleve. Die nach (1) dargestellte Verbindung zeigt nach Peyrone Folgendes: Kaltes Vitriolöl wirkt nicht ein, erhitztes entwickelt Salzsäure und schweflige Säure und läßt einen gelbbraunen Körper, welcher durch kochendes Wasser zersetzt wird. Salpetersäure verwandelt ohne Abscheidung von Platin in kleine durchsichtige citrongelbe regelmäßige Oktaeder, 51,37 Proc. Platin haltend, leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich, und ferner in einen nicht krystallisirenden, äußerst leicht in Wasser und Weingeist löslichen Syrup, der mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen erzeugt. Silbersalze zersetzen unter Bildung von Chlorsilber. — Kohlens. Ammoniak löst vollständig zu Platodiammoniumchlorid (III, 1117), dessen äußere Eigenschaften jedoch von der Verbindung Reiset's sehr abweichen. Wässriges kohlens. Kali löst schwierig, aber unverändert, so auch Wasser, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

			Peyrone (1) (Mittel).	Peyrone (2).	Cleve.
2 N	28	9,24	9,00		9,41
6 H	6	1,98	2,20	2,17	2,12
Pt	198	65,36	64,94	65,17	64,85
2 Cl	71	23,42	23,94	23,32	23,61
$[2NH^3,Pt].Cl^2$	303	100,00	100,08		99,99

Für folgende Körper bleibt zweifelhaft, ob sie isomer oder identisch mit *α* oder *β* sind. — *γ*. Als eine neutrale Platinchlorürlösung nicht wie in 2, *β* auf einmal mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, sondern während sie lebhaft kochte, tropfenweise mit diesem Salz versetzt wurde, veränderte sich die Farbe nicht; beim langsamen Erkalten setzte die Lösung kleine, sehr schöne granatrothe sechsseitige Tafeln ab. Sie waren unlöslich in kaltem Wasser; beim Kochen wurden sie zersetzt, indem sich alles Platin ausschied. Bei der Behandlung mit Salpetersäure schienen dieselben Producte zu entstehen, wie aus der grünen Verbindung von Magnus. Diese Verbindung wurde nur einmal erhalten. — *δ*. Ein Theil der bei Bereitung der Verbindung *β* erhaltenen Mutterlauge wurde mit Ammoniak gemischt und gekocht, um etwa in der Flüssigkeit enthaltenes Salz *β* in $[4NH^3,Pt].Cl^2$ zu verwandeln; nachdem das überschüssige Ammoniak verjagt war, wurde allmählich tropfenweise eine Lösung von Platinchlorür zugesetzt. Es entstand kein grünes Salz, die Flüssigkeit behielt ihre ursprüngliche Farbe; aber beim Erkalten schieden sich kleine Oktaeder (wahrscheinlich mit quadratischer Basis) aus, von lebhaft rother oder pomeranzengelber Farbe. Diese sind in kaltem Wasser nur wenig löslich und lösen sich in etwa 50 Th. kochendem Wasser. Beim Umkrystallisiren bilden sich farnkrautähnliche Büschel und die Farbe wird anfangs pomeranzenroth, dann bernsteingelb, bei wiederholtem Umkrystallisiren gelbgrün oder olivengrün. Beim Kochen mit Ammoniak werden sie leicht gelöst, ohne daß sich die grüne Verbindung von Magnus bildet. Die Lösung ist vollkommen farblos, beim vorsichtigen Eindampfen setzt sie kleine farblose Nadeln ab und einen gelben amorphen Körper. Mit Salpetersäure scheinen dieselben Producte zu entstehen, wie aus Verbindung *β*. — *ε*. Die Mutterlauge von einer der vorhergehenden Bereitungen gab

einen Körper, der in Wasser löslicher war als δ, übrigens aber damit übereinstimmte. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 55, 207).

			PEYRONE. γ.	δ.	ε.
2 N	28	9,24			
6 H	6	1,98	2,13	2,05	
Pt	198	65,36	64,99	64,96	64,90
2 Cl	71	23,42	23,48	23,25	23,38
$2NH^3,PtCl^2$	303	100,00			

b. $3NH^3,PtCl^2$. *Chloride of platomonodiammine.* CLEVE. — Versetzt man die conc. Lösung von salpeters. Platomonodiammoniumoxyd (III, 1139) mit Salzsäure und kühlt mit Eis ab, so scheidet sie kleine farblose glänzende Schuppen und Prismen dieses Salzes ab, zwischen Papier zu pressen und aus Wasser umzukrystallisiren. — Leicht in Wasser löslich. Vereinigt sich direct mit Chlor zu Platinmonodiammoniumchlorid (III, 1121), bildet mit Kaliumplatinchlorür Platomonodiammonium-Platinchlorür (III, 1123). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 64).

	Bei 100°.		CLEVE.
3 N	42	13,13	13,16
9 H	9	2,81	
Pt	198	61,88	62,20
2 Cl	71	22,18	22,23
$[3NH^3,Pt].Cl^2$	320	100,00	

c. $4NH^3,PtCl^2,H^2O$. *Platodiammoniumsalz.* — 1. Man übergießt Platinchlorür mit Ammoniakwasser, kocht unter öfterem Zusatz von Ammoniak, bis sich die anfangs gebildete grüne Verbindung von MAGNUS wieder gelöst hat, und dampft zum Krystallisiren ab. REISET. Ebenso kann man mit der grünen Verbindung von MAGNUS verfahren, REISET, PEYRONE, doch ist das Platodiammoniumchlorid dann gelb oder braun gefärbt. Durch Lösen in kaltem Wasser, wo ein schmutzig gefärbtes Pulver zurückbleibt, Vermischen des Filtrats mit Weingeist, der nach 24 Stunden graue Flocken abscheidet, Filtriren und Einengen werden reine Krystalle erhalten. CLEVE. Ist das angewandte Platinchlorür chloridhaltig, so scheidet Ammoniak durch Platinchlorür rothgefärbtes Ammoniumplatinchlorid aus, auch mengt sich dem MAGNUS'schen Salz ein rothbrauner Niederschlag bei, vielleicht ein Doppelsalz von Platinchlorür mit Platindiammoniumchlorid. Ferner wird beim Verdunsten des Filtrats ein ziegelfarbenes Pulver abgeschieden, anscheinend die von GRIMM (*Ann. Pharm.* 99, 95; *J. B.* 1856, 419) erhaltene Verbindung. Daher befreit CLEVE durch Erhitzen dargestelltes Platinchlorür durch Waschen mit Wasser von unzersetzt gebliebenem Wasserstoffplatinchlorid, löst es in kochender Salzsäure und versetzt die Lösung mit Ammoniakwasser, wobei sich, falls die Flüssigkeit hinreichend heiß und nicht zu concentrirt ist, kein Ammoniumplatinchlorür abscheidet. Durch Zusatz von mehr Ammoniak wird die Lösung in einen Brei von a,β verwandelt, welches Salz sich aber in überschüssigem Ammoniak bis auf etwas beigemengtes grünes Salz von MAGNUS rasch löst. Durch Einengen und Erkälten erhält man farblose feine Nadeln von Platodiammoniumchlorid, welche man preßt und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Sie sind salmiakfrei, falls man nicht zu viel Salzsäure zum Auflösen des Platinchlorürs anwandte. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 24). — 2. Man bereitet Platinchlorür durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasserstoffplatinchlorid, Fällen mit kohlens. Natron und Auflösen des Niederschlages von schwefligs. Platinoxydulnatron in Salzsäure, übersättigt diese Lösung in der Kälte mit sehr viel Ammoniak und löst das niederfallende Gemenge (von c und a,β) in kochender

Salzsäure. Nachdem beim Erkalten der Lösung das Salz a, β abgeschieden ist, fällt man die Mutterlauge mit Weingeist, wäscht das niedergefallene Platodiammoniumchlorid mit Weingeist und reinigt es durch Auflösen in kaltem Wasser und Umkrystallisiren. PEYRONE. — 3. Man reducirt in Wasser vertheiltes Platindiammoniumchlorid durch Schwefelwasserstoff. $4NH^3,PtCl^4 + H^2S = 4NH^3,PtCl^2 + 2HCl + S$. THOMSEN (*Overs. over K. Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231). — 4. Man löst Salz a, α in Ammoniak. REISET. — 5. Krystallisirt aus der Mutterlauge von MAGNUS' Salz [Darst. (3)]. CLAUS. Auch die Mutterlaugen von α, β, Darst. (1), (2), (4), halten Salz c, zuweilen in reichlicher Menge. S. M. J.

Vollständig farblose, oft mehrere Zoll lange, leicht zerbrechliche Krystalle des tetragonalen Systems, von rein salzigem Geschmack und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. PEYRONE. CLEVE. Die kurzsäulenförmigen Krystalle sind Combinationen von $\infty P\infty$ und $0P$, oder $\infty P\infty$, P und $P\infty$. — Gemessen: $\infty P\infty : P = 116^0 7'$; Endkanten von $P = 127^0 46'$; zwei an einer Endkante gegenüber liegende Flächen $P = 102^0 57'$. Q. SELLA (*Mem. della R. Accad. di Torino* [2] 17; *J. B.* 1857, 261). — Verliert bei 100⁰ alles Wasser, CLEVE, bei 110⁰ 4,88 Proc. (Rechn. 5,07), welche an der Luft rasch wieder aufgenommen werden. Größere Krystalle decrepitiren nach dem Entwässern sehr heftig beim Erkalten und zerspringen in kleine, undurchsichtige Stücke. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Ammoniak und Salz a,α bleibt. REISET. — 1 Th. löst sich bei 16,5 in 4 Th. Wasser, REISET, CLEVE, leichter in heißem. Weingeist und Aether fällen aus der wässrigen Lösung das Salz als weißes Krystallpulver. — Alkalien treiben beim Erwärmen wenig Ammoniak aus. REISET. Das Salz zerfällt mit kohlens. Kali langsam in der Kälte, augenblicklich bei 40 bis 50⁰ in Chlorkalium und kohlens. Platodiammoniumoxyd (III, 1095). PEYRONE. Kaliumamalgam bildet Chlorkalium und ein schwarzes Pulver, welches Quecksilber, Platin und viel Ammoniak hält. $4NH^3,PtCl^2 + K^2Hg^x = 4NH^3,PtHg^x + 2KCl$. PEYRONE. — Das Salz mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, läßt ein Gemenge von Salmiak und Salz a,α. PEYRONE. Salpetersäure löst bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe zu der Verbindung $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154). REISET. Beim Behandeln mit Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure wird unter Bildung von Platodiammoniumsalzen alles Chlor als Salzsäure ausgetrieben. PEYRONE. — Durch die Lösung geleitetes Chlor verwandelt in Platindiammoniumchlorid. REISET. Eisenchlorid wird unter gleichzeitiger Bildung von Platindiammoniumchlorid (III, 1121; gef. 48,46 Proc. Pt; Rechn. 48,53) zu Chlorür reducirt. BUCKTON. — Silbersalze zersetzen unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von Platodiammoniumsalzen. REISET. — Die wässrige Lösung bildet mit Platinchlorür sogleich MAGNUS' Salz. PEYRONE. Saure Zinnchlorürlösung erzeugt einen voluminösen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder entsteht, dann aber Zinnoxyd hält. Beim Erhitzen färbt sich die mit Zinnchlorür gemischte Lösung roth und scheidet unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak ein Gemenge von Platin und Zinnoxyd ab. BUCKTON. Ueberschüssiges Wasserstoffplatinchlorid fällt ein braunrothes Krystallmehl, REISET, nach CLEVE Platodiammoniumplatinchlorid; bei ungenügendem Wasserstoffplatinchlorid

bildet sich ein olivengrüner Niederschlag, nach REISET $2(4NH^3,PtCl^2),PtCl^4$, nach CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 28) ein Gemenge von MAGNUS' Salz und Platindiammoniumchlorid.

	Bei 100°.		REISET (1) (Mittel).	PEYRONE (1) (Mittel).	PEYRONE (2) (Mittel).
4 N	56	16,63	16,61		
12 H	12	3,56	3,63	3,92	3,81
Pt	198	58,79	58,67	58,29	58,35
2 Cl	71	21,02	21,09	20,99	20,86
$[4NH^3,Pt].Cl^2$	337	100,00	100,00		

	Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE.
4 NH^3	68	19,17	
Pt	198	55,77	55,27
2 Cl	71	19,99	19,77
H^2O	18	5,07	4,51
$[4NH^3,Pt].Cl^2,H^2O$	355	100,00	

QQ. *Platinchlorür-Ammoniak mit Platinamidür. — Chloride of diplatosemidiammine.* CLEVE. — 1. Salzsäure färbt das Anhydrohydrat (III, 1091) zuerst schwarz u. bildet dann einen schmutzig gelben Körper von wechselnder Zusammensetzung, der beim Kochen mit Wasser, welches etwas Platosemidiammoniumchlorid auszieht, diese Verbindung als schwarzes amorphes Pulver läßt. — 2. Neutralisirt man das bei Darstellung des Anhydrohydrats (III, 1091) erhaltene gelbe alkalische Filtrat mit Salzsäure und entzieht dem schmutzig gelben Niederschlage durch viel kochendes Wasser einen Gehalt an Platosemidiammoniumchlorid, so bleibt dasselbe Salz als schwarzer amorpher Rückstand. — Salzsäure zersetzt unter Bildung von Platosemidiammoniumchlorid. $2NH^3,PtCl^2,Pt(NH^2)^2 + 2\ HCl = 2\ (2NH^3,PtCl^2)$. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 56).

	Bei 100°.		CLEVE. (1)	CLEVE. (2)
4 N	56	10,51		9,34
10 H	10	1,88		
2 Pt	396	74,30	73,69	72,99
2 Cl	71	13,31	14,29	14,09
$2NH^3,PtCl^2,Pt(NH^2)^2$	533	100,00		

Hält vielleicht noch 1 At. Wasser. CLEVE.

RR. *Platinchlorid-Ammoniak.* — Wird sehr verdünntes Platinchlorid in verdünntes Ammoniakwasser gegossen, so entsteht ein blaßgelber Niederschlag, welcher 51,6 bis 52,1 Proc. Pt, 38,8 bis 38,2 Cl hält (Rechn. für $2NH^3,PtCl^4$ 52,93 u. 37,96). Es wird durch Kochen mit Wasser oder durch zu langes Auswaschen zersetzt und entwickelt beim Erhitzen Salmiak, Chlor und Stickstoff, aber kein Wasser. — Kocht man die Mischung von Platinchlorid mit Ammoniakwasser, so wird der Niederschlag rehfarben, mit gelber Farbe in Salzsäure löslich und liefert jetzt beim Erhitzen Chlor, Salzsäure, Wasser und Spuren Salmiak. Dieser Körper hält im Mittel 44,47 Proc. Pt, 41,25 Cl, 2,34 H, 6,77 N (Rechn. für $N^2H^{11}PtCl^5O^2$ 44,35; 39,72; 2,47; 6,28). Er verliert bei 250 bis 300° (F?) 2,57 Proc. Wasser, aber kein Ammoniak. — Fortgesetztes Kochen dieses Körpers mit Ammoniak erzeugt eine braune Verbindung, die sich gleich nach ihrer Bildung wieder auflöst, für sich in siedendem Wasser unlöslich ist, mit Salzsäure ein weißes schwerlösliches Pulver abscheidet und sich theilweis mit gelber Farbe auflöst. Die braune Verbindung entwickelt beim Erhitzen Salmiak, Wasser und Stickstoff, bei 310° (F?) hält sie 61,8 Proc. Pt, 11,35 Cl, 13,50 N, 3,31 H (Rechn. für $N^3H^{10}PtClO^2$ 62,28; 11,16; 13,33; 3,15). — Wird der braune Körper weiter mit der Flüssigkeit, in der er sich bildete, gekocht, so erhält man eine farblose Lösung, aus der Weingeist einen blaßgelben Niederschlag fällt. Er hält im

Mittel 50,64 Proc. Pt, 18,15 Cl, 3,98 H, 14,69 N (Rechn. für $N^4H^{16}PtCl^2O^3$ 50,83; 18,21; 4,11; 14,51), entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, Stickstoff, Salmiak und Wasser und bildet mit Säuren die Salze von GROS. — Kocht man endlich die ammoniakalische Platinlösung, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, so entsteht ein blaßziegelrother Körper mit 50,11 Proc. Pt, 29,35 Cl, 3,38 H, 14.21 N (Rechn. für $N^4H^{13}PtCl^3O$ 50,77; 27,29; 3,34; 14,49), welcher beim Erhitzen Wasser, Salmiak und Ammoniak ausgiebt, in kochender Salzsäure sich unter Abscheidung eines weißen Pulvers mit gelber Farbe auflöst, mit Ammoniak die vorhergehende Verbindung und mit kochender Salmiaklösung Platindiammoniumchlorid [?] erzeugt. KANE (*Phil. Trans.* 1842, 300). — Tropft man Platinchloridlösung in Antheilen zu siedendem Ammoniak, so erhält man bei fortgesetztem Kochen einen braunen Niederschlag von sehr verwickelter Zusammensetzung und eine alkalische Flüssigkeit, die beim Sättigen mit Säuren schwerlösliche, farblose Salze liefert, welche auf 1 At. Platinoxyd 4 At. Ammoniak halten. Kohlensäure scheidet aus der alkalischen Flüssigkeit ein basisches Salz, welches 1 At. Kohlensäure hält, aus der Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser sich aber mit 2 At. Kohlensäure absetzt. Letzteres, mit Salpetersalzsäure gekocht, liefert keinen Platinsalmiak. Das schwefels. Salz hält 2 At. Schwefelsäure. Diese Base treibt Ammoniak aus Salmiak und verliert selbst beim Sieden mit Kali kein Ammoniak. CLAUS (*Berzel. J. B.* 26, 180).

a. *Basisch. Chloride of hydroxylo-chloro-platindiammine.* CLEVE. — Versetzt man die heiße conc. Lösung von Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154) mit überschüssiger Salmiaklösung, so fällt ein schneeweißer Niederschlag, aus kurzen, rhombischen Prismen bestehend, ziemlich schwer in Wasser löslich. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 58). HADOW (*Chem. Soc. Qu. J.* [2] 4, 345).

	Bei 100°.		CLEVE.
4 NH^3,HO	85	21,84	
Pt	198	50,83	50,25
3 Cl	106,5	27,33	26,74
$(HO)Cl.[4NH^3,Pt].Cl^2$	389,5	100,00	

HADOW giebt dieselbe Formel minus ½ At. H^2O.

b. *Normal.* — a. $2NH^3,PtCl^4$. — αα. *Platinammoniumchlorid.* — 1. Man leitet durch in siedendem Wasser vertheiltes Platosammoniumchlorid (III, 1114) Chlor, bis das blaßgelbe Salz citrongelb wird, und ein Tropfen der Flüssigkeit unter dem Mikroskop nur gelbe Krystalle zeigt. GERHARDT. GRIMM (*Ann. Pharm.* 99, 80) leitet unter stetigem Umrühren Chlor ein, bis die Anfangs gelbliche Flüssigkeit sich röthlich zu färben anfängt. — 2. Man kocht Platosammoniumchlorid mit Salpetersalzsäure oder mit übermangansaurem Kali und Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 30). — Schweres, citrongelbes Krystallpulver, bestehend aus kleinen Oktaedern, anscheinend mit quadratischer oder rechtwinkliger Basis. GERHARDT. Glänzende Quadratoktaeder, GRIMM, durch quadratische Flächen abgestumpft. CLEVE. Fängt bei 200 bis 216° an sich langsam zu zersetzen. CLEVE. — 1 Th. löst sich in etwa 100 Th. Wasser von 0°, in 33 bis 34 kochendem. CLEVE. Das Chlor wird durch Silbersalze erst bei längerem Kochen vollständig gefällt. Weder conc. Salpetersäure noch Vitriolöl greifen beim Kochen an. Kali löst beim Kochen ohne Ammoniakentwicklung; die goldgelbe Lösung giebt mit Säuren einen schmutziggelben, nicht weiter untersuchten Niederschlag. GERHARDT. CLEVE. Ammoniak löst beim Kochen zur

hellgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten Platindiammoniumchlorid liefert (gef. 48,33 Proc. Pt, 3,18 H; Rechn. 48,53 u. 2,99). GERHARDT. Die ammoniakalische Lösung setzt auf Zusatz von Weingeist einen weißen käsigen Niederschlag ab, der sich leicht in Wasser auflöst. Er hielt bei 100° 53,41 Proc. Pt und 23,19 Cl, nach dem Erwärmen mit Salzsäure 50,56 Proc. Pt und 30,40 Chlor; nach theilweisem Lösen in Wasser und Verdunsten im Vacuum blieb ein gelblicher, kaum krystallischer Rückstand mit 48,27 Proc. Pt, 29,53 Cl und 2,68 H^2O. CLEVE.

			GERHARDT (Mittel).	GRIMM.	CLEVE.
2 N	28	7,49	7,43		
6 H	6	1,60	1,77		
Pt	198	52,95	52,78	52,69	52,58
4 Cl	142	37,96	38,09	38,08	38,06
$Cl^2.[2NH^3,Pt].Cl^2$	374	100,00	100,07		

$\beta\beta$. *Chloride of platinsemidiammine.* CLEVE. — Man behandelt Platosemidiammoniumchlorid mit Chlor oder kocht es mit Salpetersalzsäure. — Schweres orangefarbenes Pulver, aus mikroskopischen rhombischen oder hexagonalen Blättchen, zuweilen aus flachen Nadeln oder Zwillingskrystallen bestehend. — Wird bei 160° ohne Gewichtsverlust olivengrün, bei 210° dunkelgrün und zersetzt sich langsam bei 240°. — 1 Th. löst sich bei 0° in 300, bei 100° in 65 Th. Wasser. — Conc. Schwefelsäure zersetzt nicht. Kaustische Alkalien lösen zur hellgelben Flüssigkeit, ohne erhebliche Ammoniakentwicklung. Schweflige Säure durch die siedende Lösung geleitet, liefert die saure Verbindung von Platosemidiammoniumchlorid mit schwefligs. Platosemidiammoniumoxyd C'', b (III, 1129). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 58).

			CLEVE (Mittel).
2 N	28	7,49	7,96
6 H	6	1,60	
Pt	198	52,95	52,40
4 Cl	142	37,96	37,62
$Cl^3.[2NH^3,Pt].Cl$	374	100,00	

β. $3NH^3,PtCl^4$. *Chloride of platinmonodiammine.* CLEVE. — Man kocht salpetersaures Platomonodiammoniumoxyd (III, 1139) mit Salpetersalzsäure. — Krystallisirt gut in hellgelben, ziemlich löslichen, glänzenden, rhombischen oder hexagonalen Blättern. — Scheint Krystallwasser zu enthalten, das bei 100° weggeht. CLEVE (*a. a. O.*, 67).

	Bei 100°.		CLEVE.
3 N	42	10,75	10,95
9 H	9	2,31	
Pt	198	50,64	50,21
4 Cl	142	36,30	35,43
$Cl^2.[3NH^3,Pt].Cl^2$	391	100,00	

γ. $4NH^3,PtCl^4$. — $\alpha\alpha$. *Wasserfreies.* — *Platindiammoniumchlorid. Chloride of chloroplatindiammine.* CLEVE. — 1. Man verdunstet das trockne salpeters. Chloroplatindiammoniumoxyd, $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154)

mit überschüssiger conc. Salzsäure zur Trockne, wobei sich Chlor und Untersalpetersäure entwickeln. GROS. — 2. Man fällt dasselbe Salz mit Salzsäure oder einem Chloralkalimetall. GROS. — 3. Man leitet Chlor in die ziemlich conc. siedende Lösung von Platodiammoniumchlorid. RAEWSKY, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu röthen. GRIMM. — 4. Man kocht Salz b, *α*, *αα* mit Ammoniak und läßt das überschüssige Ammoniak verdunsten. GERHARDT. — 5. Man setzt Salzsäure zu RAEWSKY's salpetersaurem Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1153). GERHARDT. — Weißes Krystallmehl. Schießt aus der Lösung in kochendem Wasser bei langsamem Abkühlen in durchsichtigen, gelblichen Reguläroktaedern an. GROS. Schweres blaßcitrongelbes Krystallpulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwierig löslich. GRIMM. — Entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak und läßt Platin nebst Chlorkalium. GROS. Löst sich leicht unter vorübergehender orangerother Färbung und starker Ammoniakentwicklung in heißer conc. Kalilauge. Die nach längerem Kochen gebildete klare hellgelbe Lösung setzt beim Erkalten Chlorkalium ab. Sehr viel Wasser fällt aus der Flüssigkeit weiße chlorfreie Flocken, die beim Erhitzen stark detoniren, unter Hinterlassung von Platin. CLEVE (*Acta. Soc. Upsal.* 6, V, 46). — Ueberschüssige Salpetersäure entwickelt beim Erhitzen Chlor und Untersalpetersäure und verwandelt wieder in salpeters. Chloroplatindiammoniumoxyd. Vgl. (1). — Aus der wässrigen Lösung fällt überschüssiges salpeters. Silberoxyd sogleich einen Theil des Chlors als Chlorsilber, aber erst bei längerem Kochen alles. GROS. Kocht man einige Minuten mit wenig überschüssigem salpeters. Silberoxyd, so bildet sich RAEWSKY's salpeters. Salz (III, 1153): $Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2 + 3Ag.O.NO^2 + H^2O = Cl(HO).[4NH^3.Pt].O^2.(NO^2)^2 + 3AgCl + H.O.NO^2$. GERHARDT. GRIMM erhielt in der Kälte wie beim Kochen gewöhnlich die Hälfte des Chlors als Chlorsilber (gef. 17,75 Proc. Chlor; Rechn. 17,37), jedoch schreitet die Zersetzung langsam weiter (gef. 18,90 Proc. Chlor). GRIMM.—Schwefelwasserstoff reducirt das in Wasser vertheilte Salz unter Abscheidung von Schwefel zu Platodiammoniumchlorid. THOMSEN (*Overs. o. D. Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231). — *ββ. Gewässert.* — Man leitet Chlor in die kalte Lösung des Platodiammoniumchlorids. Vergl. *α* (3). — Gelblich; das bei 120° getrocknete Salz verliert beim Erhitzen Wasser. RAEWSKY.

		αα.	GROS.	GERHARDT. (4)	(5)	RAEWSKY (3) (Mittel).	GRIMM. (3)
4 N	56	13,74	13,74				
12 H	12	2,94	2,99	3,18	3,06	3,05	
Pt	198	48,58	47,44	48,33	48,50	48,19	48,47
4 Cl	142	34,74	33,75			33,74	34,76
	408	100,00	97,92				
$Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2$							

ββ.		Bei 120°.	RAEWSKY.
4 N	56	13,17	14,02
14 H	14	3,30	3,42
Pt	198	46,48	46,11
4 Cl	142	33,28	32,78
O	16	3,77	
$Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,H^2O$	426	100,00	

SS. *Platinchlorürchlorid-Ammoniak mit Platinoxyduloxydhydrat-Ammoniak.* — *Chloride of hydroxylo-diplatinammine.* CLEVE. — Man fällt das salpeters. Salz $(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ mit Salzsäure. Schneeweiße mikroskopische Nadeln. — Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert

nichts bei 100°. — Höchst schwerlöslich. Aus der Lösung wird durch Silbersalze alles Chlor gefällt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 15).

			CLEVE.
8 N	112	15,43	15,26
$H^{28}O^{3}$	76	10,68	
2 Pt	396	54,54	54,39
4 Cl	142	19,35	20,06
$(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].Cl^4,H^2O$	726	100,00	

TT. *Platinchlorid-Ammoniak mit Platinamidür. Anhydrochloride of diplatinsemidiammine.* CLEVE. — Wird das Anhydrohydrat des Diplatosemidiamins (III, 1091) mit Salpetersalzsäure erhitzt, so bildet sich unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe ein gelbes amorphes Pulver, 58,29 bis 60 Proc. Platin und 27,41 bis 27,88 Proc. Chlor haltend. Nach dem Auskochen desselben mit Wasser, wobei wahrscheinlich Platosemidiammoniumchlorid ausgezogen wird (vergl. Platinchlorür-Ammoniak mit Platinamidür, III, 1119), und Trocknen bei 100° hielt das Product 63,96 Proc. Platin und 22,84 Chlor (Rechn. für $Cl^4.[2NH^3,Pt^2].(NH^2)^2,H^2O$ 63,67 und 22,82). Noch mit Salzsäure behandelt, hielt der Körper 61,51 Proc. Pt und 26,67 Cl. Die Salzsäure wirkt daher ähnlich wie auf Platinchlorür-Ammoniak mit Platinamidür. CLEVE (*K. Sv. Vet. Handl.* 10, *No.* 9, 56).

UU. *Platinchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür.* — a. $2(3NH^3,PtCl^2),PtCl^2$. *Chloroplatinite of platomonodiammine.* CLEVE. — 1. Bei Zusatz von wenig kohlens. Ammoniak zu einer kochenden, sehr verdünnten, neutralen Platinchlorürlösung bilden sich wenig sehr leichte kleine glänzende Schuppen von röthlicher Farbe, in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und durch Kochen nicht zersetzbar. Bei der Behandlung mit Salpetersäure scheinen sie dieselben Producte zu liefern wie b. Durch Ammoniak werden sie erst beim Kochen in b verwandelt. Isomer mit b. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 55, 209). — 2. Bei Einwirkung von Ammoniak auf die salzsaure Lösung von Platinchlorür entstehen Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) und die Salze a und b als unlösliche Producte, Platomonodiammoniumchlorid (III, 1117) und Platodiammoniumchlorid bleiben in der Flüssigkeit gelöst. Die relative Menge dieser Verbindungen hängt von der Temperatur, der Ammoniakmenge und vielleicht von anderen Umständen ab. Aus kalter saurer Lösung scheidet sich zuerst Salz a, mit einigen Nadeln von b vermischt, dann reichlich Platosemidiammoniumchlorid. Die jetzt fast farblose Lösung hält Platodiammonium- und Platosemidiammoniumchlorid gelöst. Aus letzterem fällt Kaliumplatinchlorür einen voluminösen Niederschlag von b und a. Beim Erhitzen löst sich a und scheidet sich aus der heiß filtrirten Lösung beim Erkalten in sehr dünnen, glänzenden, schön chamoisfarbenen quadratischen Blättern ab. Immer werden dieselben nur in geringer Menge erhalten. CLEVE. — 3. Aus Platomonodiammoniumsalzen bei Zusatz von Platinchlorürlösung. CLEVE. — Wasserfrei. — Silbersalpeter liefert einen braunen käsigen Niederschlag von Silberplatinchlorür, aus welchem Salzsäure das Platinchlorür mit Hinterlassung des Chlorsilbers zieht, und eine Lösung von salpeters. Platomonodiammoniumoxyd. Schwefels. Silberoxyd liefert ebenso das schwefels. Salz. — Uebermangans. Kali und Salzsäure erzeugen beim Kochen zuerst gelbe Oktaeder, ohne Zweifel von Kaliumplatinchlorid, beim Verdampfen des Filtrats werden hexagonale und rhombische Blätter erhalten, wohl von Platomonodiammoniumchlorid. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 64).

			Peyrone.	Cleve.
6 NH^3	102	11,22		
3 Pt	594	65,36	65,25	64,94
6 Cl	213	23,42	23,46	23,74
$2[3NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^2$	909	100,00		

b. $[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^2$. — *Magnus' grünes Salz.* Nach Peyrone u. Späteren: *Platodiammoniumplatinchlorür.* — 1. Die Lösung des braunen Platinchlorürs in Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt, setzt nach einiger Zeit dieses Salz b ab. Magnus (*Pogg.* 14, 242). — 2. Man leitet durch gelinde erwärmtes wässriges Wasserstoffplatinchlorid so lange schweflige Säure, bis es nicht mehr durch Salmiak gefällt wird. Bei zu langem Durchleiten entfärbt sich die Flüssigkeit und eignet sich dann nicht mehr zur Darstellung von b. Die hierauf zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, mit Ammoniak übersättigt, trübt sich und setzt dunkelgrüne Nadeln ab, welche mit Wasser gewaschen werden. Gros (*Ann. Pharm.* 27, 241; *Ann. Chim. Phys.* 69, 204). — 3. Man fügt zu der Mutterlauge, aus welcher der größere Theil des Platodiammoniumchlorids (III, 1117, Darst. 2) angeschossen ist, frisches Platinchlorür (aus Wasserstoffplatinchlorid durch schweflige Säure erhalten) und wäscht die sogleich niederfallenden Nadeln mit Wasser. Peyrone (*Ann. Pharm.* 51, 22). — 4. Man reducirt Wasserstoffplatinchloridlösung durch schweflige Säure bei Siedhitze, wobei ein Ueberschuß von schwefliger Säure vermieden wird, löst Salmiak in der heißen Flüssigkeit und erhält beim Erkalten und Eindampfen der Mutterlauge Ammoniumplatinchlorür. Letzteres wird aus Salmiaklösung umkrystallisirt, mit Salzsäure erhitzt und dann mit überschüssigem Ammoniak behandelt. So erhält man reines Salz b. Die Mutterlauge liefert durch Einengen und langsames Erkalten fast ebenso viel Platodiammoniumchlorid. Claus (*Ann. Pharm.* 107, 138; *J. B.* 1858, 213). — 5. Beim Vermischen ziemlich conc. Lösungen von Wasserstoffplatinchlorid und Platodiammoniumchlorid. Siehe letztere Verbindung (III, 1118). Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 28). — 6. Bei Einwirkung von Platinchlorür auf das Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$. Siehe letztere Verbindung (III, 1153). — Mikroskopische kurze quer abgestumpfte platte und durchscheinende Prismen, Cleve, oder Nadeln, Peyrone. Von wechselndem Farbenton, Raewski, Cleve, und bisweilen amorph. Raewski. — Läßt beim Glühen Platin, von welchem aber ein Theil mit den Salmiakdämpfen fortgeht, falls nicht kohlens. Natron beigemengt wird. Gros. — Löst sich nicht (fast nicht, Cleve) in Wasser und zersetzt sich nicht mit Salzsäure oder Weingeist. Magnus. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak, tritt an kochende Salz- oder Schwefelsäure kein Ammoniak ab. Gros. Löst sich bei längerem Kochen mit Ammoniak zu Platodiammoniumchlorid. Reiset. — Salpetersäure bildet chlorhaltige salpeters. Platindiammoniumsalze. Gros. Raewsky. S. III, 1154 u. 1153. Chlor erzeugt Platindiammonium-Platinchlorür, dann Platindiammonium-Platinchlorid (III, 1125). Gerhardt. Beim Kochen mit Wasserstoffplatinchlorid löst sich dieses Salz b zu Platindiammonium-Platinchlorür (III, 1125), während Platinchlorür gelöst bleibt. Reiset. — Salpeters. Silberoxyd färbt schnell rothbraun und bildet unlösliches Silberplatinchlorür nebst einer Lösung von salpeters.

Platodiammoniumoxyd (gef. 50,20 Proc. Pt und 3,23 H; Rechn. 50,75 u. 3,08). CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 26).

			Magnus.	Gros.	Raewski.
4 N	56	9,25	} 10,89		
12 H	12	1,98		2,02	2,02
2 Pt	396	65,39	65,65	65,36	63,88
4 Cl	142	23,38	23,46	23,05	22,92
$[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^2$	606	100,00			

Das von RAEWSKI untersuchte Salz war schmutziggrün, amorph. Ein von REISET durch Behandeln von überschüssigem Platodiammoniumchlorid mit Wasserstoffplatinchlorid erhaltenes grünes Salz, welchem REISET die Zusammensetzung $2[4NH^3,Pt].Cl^2$, $PtCl^4$ giebt (gef. 58,69 Proc. Pt; 10,90 N; 27,29 Cl; Rechn. 58,58; 11,05; 28,00), ist nach CLEVE ein Gemenge von MAGNUS' Salz mit Platindiammoniumchlorid. Vergl. III, 1119, oben.

VV. *Platinchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür. Chloroplatinite of chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. Platodiammoniumchlorid verwandelt sich in Berührung mit überschüssigem Platinchlorid in ein rothbraunes, wenig lösliches Krystallpulver. REISET. CLEVE versetzt die möglichst neutrale Platinchloridlösung allmählich mit Platodiammoniumchloridlösung. — 2. Krystallisirt aus der Lösung von MAGNUS' Salz in siedender Platinchloridlösung in kleinen rothen, sehr glänzenden Krystallen. REISET. — 3. Man versetzt die siedende Lösung von Platindiammoniumchlorid mit wässrigem Kaliumplatinchlorür. CLEVE. — 4. Aus GROS' salpetersaurem Salz $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154) u. Kaliumplatinchlorür. CLEVE. — 5. Bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf MAGNUS' Salz vor dem Platindiammoniumplatinchlorid. GERHARDT. — Schweres braunrothes glänzendes Pulver, bestehend aus 4-seitigen schiefrhombischen Prismen, schwer in Wasser löslich. Nach (3 u. 4) dargestellt hält es eine geringe Menge grüner Nadeln (von MAGNUS' Salz?). In Wasser vertheilt, bildet es mit salpeters. Silberoxyd hell rothbraune Flocken von Silberplatinchlorür und ein farbloses Filtrat, welches beim Erhitzen Chlorsilber absetzt und beim Erkalten alsdann das schwerlösliche Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1153) liefert. Hieraus, wie aus den Bildungsweisen (3) und (4) folgt, daß das Salz nicht, wie REISET und GERHARDT annahmen, Platodiammonium-Platinchlorid, sondern Platindiammonium-Platinchlorür ist. CLEVE (*Acta Societ. Upsal.* 6, V, 27 u. 46).

			Reiset.		Cleve.		Gerhardt.	
			(1)	(2)	(1)	(3)	(4)	(5)
4 NH^3	68	10,05	10,17	10,42				
2 Pt	396	58,50	58,45	58,21	58,38	58,02	58,88	58,33
6 Cl	213	31,45	31,43	31,51	31,75	30,42	30,66	
$Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^2$	677	100,00	100,05	100,14				

GERHARDT fand außerdem 1,87 Proc. Wasserstoff (Rechn. 1,77).

WW. *Platinchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid. Chloroplatinate of chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem MAGNUS' Salz vertheilt ist, bildet sich zuerst Platinchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür, dann dieses Salz. GERHARDT. — 2. Ebenso erzeugt Chlor in wässrigem Platodiammoniumchlorid zuerst Platindiammoniumchlorid, dann dieses Salz. GRIMM. — 3. Man mischt säurefreies Natriumplatinchlorid mit GROS' salpeters. Salz $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$. CLEVE

(*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 47). — Nach (2) goldgelbe, sehr glänzende Krystallflitter, anscheinend quadratische Tafeln und Quadratoktaeder. GRIMM. Nach (3) ziemlich große, wohlausgebildete rechtwinklige Tafeln von der Farbe des dichroms. Kalis. Verliert neben Vitriolöl getrocknet bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE. Scheidet bei kurzem Kochen mit salpeters. Silberoxyd nur $^3/_4$ des Chlors (gef. 28,39; Rechn. 27,92) als Chlorsilber ab. GRIMM.

	Bei 100°.		GERHARDT (1).	GRIMM (2).	CLEVE (3).
4 N	56	7,49	7,60		
12 H	12	1,61	1,96		
2 P	396	52,95	51,50	51,48	52,77
8 Cl	284	37,95	37,23	37,83	37,69
$Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^4$	748	100,00	98,29		

Nach GERHARDT hält das [wie getrocknete?] Salz noch 1 At. Wasser.

XX. *Ammoniumplatinchlorür.* — 1. Man mischt die purpurrothe Lösung des Platinchlorürs in Salzsäure mit Salmiak und dampft ab. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* [2] 50). — MAGNUS verwendet die salzsaure Lösung des braunen Platinchlorürs. — PEYRONE (*Ann. Pharm.* 55, 206) sättigt die salzsaure Lösung des Platinchlorürs mit kohlens. Ammoniak, dampft ab, wäscht den röthlichen Rückstand mit [verdünntem?] Weingeist von Salmiak frei, läßt den Weingeist an der Luft verdunsten, filtrirt die heiß gesättigte Lösung in ein erwärmtes Gefäß und läßt langsam erkalten. — CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 138) reducirt wässriges Wasserstoffplatinchlorid in der Siedhitze durch Einleiten von schwefliger Säure, vermischt die heiße, von überschüssiger schwefliger Säure freie Flüssigkeit mit conc. Salmiaklösung oder löst Salmiak darin auf. Beim Erkalten und beim Verdampfen der Mutterlauge schießen Krystalle an, welche man durch Umkrystallisiren aus Salmiaklösung, aus welcher das Salz besser krystallisirt wie aus Wasser, reinigt. CLAUS. — 2. Man sättigt wässrige schweflige Säure bei 75° mit Platinsalmiak, verdunstet die filtrirte rothe Flüssigkeit auf dem Wasserbade und läßt neben Vitriolöl krystallisiren. Hält die Lösung noch überschüssige schweflige Säure, so ist sie gelb und liefert nur wenig Ammoniumplatinchlorür, gemengt mit dem gelben Körper Cl.Pt.O.SO.OH, $2\,NH^4Cl$ (III, 1132). BIRNBAUM. SCHOTTLÄNDER (*Ann. Pharm.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268). — 3. Man rührt das violette Salz $4NH^3,CuCl^2,PtCl^2$ (s. unten) mit Wasser an, zersetzt unvollständig mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt das alkalische Filtrat mit Salzsäure und dampft ein: $4NH^3,CuCl^2,PtCl^2 + H^2S = CuS + 2NH^3 + 2NH^4Cl,PtCl^2$. THOMSEN (*Overs. o. D. Vidensk. Selsk Forh.* 1867, 226). Auch kann man Kupferoxydul in Wasserstoffplatinchlorid lösen, die Flüssigkeit, welche Platinchlorür und Kupferchlorid hält, mit kohlens. Ammoniak vorsichtig versetzen, so lange Kupferoxychlorid niederfällt, filtriren und eindampfen. THOMSEN (*Privatmittheilung*). — Purpurrothe, 4-seitige Säulen, VAUQUELIN, von fast unbegränzter Länge, bald zugespitzt, bald abgestumpft und vollkommen durchsichtig, PEYRONE; auch Blättchen, SCHOTTLÄNDER. — Das Salz bräunt sich nach einiger Zeit (am Licht?) und überzieht sich mit einer metallischen Schicht. Löst sich leicht in Wasser. Die Lösung wird durch Natron erst in der Hitze unter Ammoniakentwicklung schwarz gefällt. VAUQUELIN. Unlöslich in Weingeist. PEYRONE.

	Bei 100°.		PEYRONE.
2 N	28	7,44	
8 H	8	2,13	2,2
Pt	198	52,66	52,3
4 Cl	142	37,77	37,4
$2NH^4Cl,PtCl^2$	376	100,00	

YY. *Ammoniumplatinchlorid.* $2NH^4Cl,PtCl^4$. *Platinsalmiak.* — Fällt aus Wasserstoffplatinchloridlösung bei Zusatz eines Ammoniaksalzes als citrongelbes Krystallmehl nieder. — Röthlichgelbe Farbe zeigt Iridiumgehalt an. Reinigung von demselben s. III, 1060. — Nach dem Krystallisiren aus Wasser pomeranzengelbe tesserale Oktaeder. — Spec. Gew. 2,995 bis 3,009 Bödeker, 2,982 S. M. J., 3,065 Topsöe. Entwickelt beim Glühen ohne Schmelzung Stickstoff, Salzsäure und Salmiak und läßt schwammiges Platin. $3(2NH^4Cl,PtCl^4) = 3Pt + 2NH^4Cl + 16HCl + 4N$. Bei behutsamem, nicht bis zum Glühen gehenden Erhitzen bleibt ein graugrünes, in Wasser, Kalilauge und Säuren unlösliches Pulver, vielleicht eine Verbindung von Platinchlorür mit Salmiak. Berzelius. — Aus stark salzsaurer Salmiaklösung mittelst Wasserstoffplatinchlorid gefällt, ausgewaschen, 30 bis 40 Stunden bei 100° getrocknet und dann rasch abgekühlt, decrepitirt das Salz äußerst heftig beim Erhitzen, so daß Platinverlust unvermeidlich wird. Solcher Platinsalmiak hält auf 1 g 2 cbcm Stickstoff absorbirt, welcher beim Lösen in Natron entweicht. Knop (*Chem. Centr.* 1859, 241; *J. B.* 1859, 256). — Chlor zersetzt das in Wasser vertheilte Salz unter Stickstoffentwicklung (und Chlorstickstoffbildung?) in Wasserstoffplatinchlorid und Salzsäure: $2NH^4Cl,PtCl^4 + 6Cl = 2HCl,PtCl^4 + 6HCl + 2N$. Erhitztes Vitriolöl zersetzt. Natronlauge löst. Knop. Versetzt man eine Platinchloridlösung mit überschüssigem Salmiak und dann mit so viel Natron, daß der Platinsalmiak sich wieder löst, so wird die braunrothe Flüssigkeit beim Kochen blaß und scheidet hierauf beim Neutralisiren mit Essigsäure Flocken ab, die auch in überschüssiger verdünnter Essigsäure unlöslich, in stärkeren Säuren löslich sind. Knop (*Chem. Centr.* 1859, 352; *J. B.* 1859, 256). — Der Platinsalmiak löst sich in salzsaurer Zinnchlorürlösung mit dunkelbrauner Farbe. Fischer. — Er löst sich in 150 Th. kaltem Wasser, in 80 Th. kochendem [so auch nach Crookes (*Chem. News* 9, 37; *J. B.* 1864, 256)]; schon 1 Th. desselben ertheilt 20000 Th. Wasser eine gelbliche Farbe. Er löst sich nicht in kalter Salzsäure; aus der Lösung in erhitzter Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure schießt er beim Erkalten wieder an. Fischer (*Kastn. Arch.* 14, 156). Conc. Salmiaklösung fällt den Platinsalmiak fast vollständig aus der wässrigen Lösung. Böttger. Unlöslich in Weingeist und Aether.

Der Platinsalmiak, in kaltem wässrigen Ammoniak wenig löslich, wird von kochendem sehr reichlich zu einer farblosen oder blaßgelben Flüssigkeit gelöst. Aus dieser Lösung scheiden conc. Säuren, viele Alkalisalze, Eisenvitriol und besonders Weingeist weiße schleimige Niederschläge; hat die Lösung an der Luft das überschüssige Ammoniak verloren, so sind die durch Säuren erzeugten Niederschläge gelb oder gelbroth und schleimig. Fischer (*Kastn. Arch.* 14, 150). Die aus der fast farblosen Lösung des Platinsalmiaks in conc. Ammoniakwasser durch Weingeist gefällten weißen Flocken trocknen zum blaßgelben, leicht in Wasser löslichen Harz zusammen, welches die Zusammensetzung $N^4H^{10}PtCl^2$ zeigt und daher nach der Gleichung $2NH^4Cl,PtCl^4 + 2NH^3 = 4HCl + N^4H^{10}PtCl^2$ gebildet ist. In der Lösung bleibt viel Salmiak. Ueber 210° entwickelt das Harz Chlorwasserstoff und wird unlöslich. Seine Lösung wird durch oxals., schwefels. und kohlens. Alkalien weiß gefällt. Die Niederschläge sind amorph und von nicht constanter Zusammensetzung. Laurent u. Gerhardt (*Compt. chim.* 1849, 113; *J. B.* 1849, 289). Berzelius erhielt bei Digestion von Platinsalmiak mit Ammoniakwasser ein blaßgrüngelbes Pulver, welches unter Entwicklung von etwas Stickstoff gebildet, vielleicht etwas Magnus' Salz beigemengt hielt. — S. auch Platinchlorid-Ammoniak (III, 1119).

ZZ. *Platinchlorür-Ammoniak mit Salmiak?* — Entsteht jedesmal, wenn eine Lösung von Platodiammoniumchlorid, welche viel Salmiak hält, zur Krystallisation verdampft wird. — Dunkelrothes Krystallpulver, ein-

mal wurden sehr deutliche rubinrothe Quadratoktaeder beobachtet. — Schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, scheidet sich aber aus letzterem nicht unverändert ab. Weingeist löst nicht, Ammoniak und kohlens. Ammoniak lösen vollständig. Beim Fällen mit Silberlösung wird etwa die Hälfte des Chlors als Chlorsilber gefällt. GRIMM (*Ann. Pharm.* 99, 95). Vergl. CLEVE bei Platodiammoniumchlorid (III, 1117).

		Bei 100°.		GRIMM.
N^4H^{10}		70	17,07	
Pt		198	48,30	48,25
4 Cl		142	34,63	34,97
$2NH^3,PtCl^2,2NH^4Cl$		410	100,00	

A″. *Platinchlorid-Ammoniak mit basisch-kohlensaurem Platinoxyd-Ammoniak. Carbonate of hydroxylo-chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. Man fällt RAEWSKY's salpeters. Salz $(HO)Cl.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ mit kohlens. Ammoniak. In verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag erst nach 24 Stunden und ist dann käsig. RAEWSKY. Beim Kochen wird er krystallisch. CLEVE. — 2. Die Lösung von GROS' salpeters. Salz $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154) giebt mit kohlens. Natron einen weißen Niederschlag, der beim Kochen mit sehr überschüssigem kohlens. Natron dicht und krystallisch wird. Man filtrirt heiß und wäscht mit heißem Wasser. CLEVE. — Weiß, körnig. RAEWSKY. Mikroskopische kurze dicke farblose Prismen, deren Enden durch eine Fläche abgestumpft sind; in Masse weiß oder schwach gelb. Verändert sich nicht bei 120°, zersetzt sich bei 140 bis 150° unter grauer Färbung. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 104).

	Bei 120°.		RAEWSKY (1) (Mittel).	CLEVE (Mittel).
4 N	56	14,13	14,70	13,91
15 H	15	3,78	2,99	3,88
Pt	198	49,93	49,48	49,60
Cl	35,5	8,95	9,00	9,01
CO^2	44	11,10	11,00	11,74
3 O	48	12,11		
$(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CO,H^2O$	396,5	100,00		

RAEWSKY's Formel enthält 3 At. Wasserstoff und 1/2 At. Sauerstoff weniger als die CLEVE's.

B″. *Platinchlorid-Ammoniak mit phosphorsaurem Platinoxyd-Ammoniak. Phosphato-chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. Aus RAEWSKY's salpetersaurem Salz (III, 1153) und gesättigt-phosphors. Natron. RAEWSKY. — 2. Aus GROS' salpeters. Salz (III, 1154) und überschüssigem 2/3-gesättigt-phosphors. Natron. CLEVE. So scheint das Salz schon von GROS dargestellt zu sein. — Bei heißen conc. Lösungen erscheint das Salz sogleich als weißes, RAEWSKY, oder schwach gelbliches Krystallpulver, bei kalten verdünnten erst nach einiger Zeit in glänzenden Nadelsternen, RAEWSKY, in mikroskopischen Rhomboedern oder schief rhombischen Prismen. CLEVE. — Fast unlöslich in kaltem Wasser, RAEWSKY, CLEVE, sehr wenig löslich in heißem, RAEWSKY. — Verliert nach RAEWSKY über 120°, vollständig bei 150° 1/2 At. Wasser.

			Raewsky (Mittel).	Cleve (Mittel).
4 N	56	12,95	13,41	
16 H	16	3,70	2,76	
Pt	198	45,76	47,07	45,14
Cl	35,5	8,23	7,90	8,41
P	31	7,17	7,42	7,62
6 O	96	22,19		
$Cl.[4NH^3,Pt].O^3.PO,2H^2O$	432,5	100,00		

Raewsky trocknete bei 100°, Cleve neben Vitriolöl. Raewsky's Formel enthält 3 At. Wasserstoff, und ½ At. O weniger als Cleve's. Gerhardt gab Raewsky's Salz dieselbe Formel, wie Cleve, nur ohne Wasser. — Nach Cleve ist ⅓ PO^4 an Platin, ⅔ an Ammoniak gebunden, was bei obiger Schreibweise nicht wiedergegeben werden konnte.

C''. *Platinchlorür-Ammoniak mit halbgesättigt-schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Chlorosulphite of platosammine.* Cleve. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die kochende Lösung von Platosammoniumchlorid und Verdunsten zur Krystallisation. — Weiße Kugeln, aus kleinen Nadeln bestehend, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. Salpetersalzsäure erzeugt gelbe Prismen, wahrscheinlich einer Verbindung von schwefels. Platinammoniumoxyd mit Platinammoniumchlorid, und ziegelgelbe Oktaeder von Platinammoniumchlorid. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 24). — b. *Chlorosulphite of platosemidiammine.* Cleve. — Bei mehrstündigem Einleiten von schwefliger Säure in die Lösungen 1. von Plato- oder 2. von Platinsemidiammoniumchlorid. — Beim Verdunsten im Wasserbade erhält man dünne flache farblose Prismen oder Schuppen, leicht in Wasser löslich. Salpetersalzsäure verwandelt in gelbe hexagonale Schuppen von Platinsemidiammoniumchlorid (III, 1121). Cleve (*a. a. O.*, 49).

a. Bei 100°.			Cleve (Mittel).
$N^2H^7O^3$	83	23,84	
Pt	198	56,80	56,20
S	32	9,18	9,46
Cl	35,5	10,18	9,93
	338,5	100,00	
$Cl.[2NH^3,Pt].O.SO.O.H$			

b. Bei 100°.			Cleve. (1)	(2)
$N^2H^7O^3$	83	23,84		
Pt	198	56,80	56,41	56,53
S	32	9,18	9,02	9,18
Cl	35,5	10,18	11,40	10,05
	338,5	100,00		
$Cl.[2NH^3,Pt].O.SO.O.H$				

Bei Darstellung des Magnus'schen Salzes mittelst Platinchlorür, welches aus Wasserstoffplatinchlorid durch etwas überschüssige schweflige Säure bereitet war, erhielt Hadow (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 345) einmal einen taubenfarbenen (!) Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, 64,6 Proc. Platin und außerdem schweflige Säure hielt. Beim Kochen mit Salzsäure wurde er grün. Nach einer unvollständigen Analyse nimmt Hadow die Zusammensetzung $2[4NH^3,Pt].Cl^2$, $PtCl^2$, PtO, SO^2 an.

D''. *Platinchlorid-Ammoniak mit schwefels. Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Sulphate of chloro-platindiammine.* Cleve. — *α. Wasserfreies.* — 1. Gros' salpeters. Salz, $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154), dargestellt durch Einleiten von Chlor in salpeters. Platodiammoniumoxyd, liefert bei starkem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure ein schweres Krystallpulver, aus kurzen Säulen bestehend, Gerhardt, schwer in kaltem und heißem Wasser löslich. In der Kälte wird *β* erhalten, welches aber schon beim Kochen der Flüssigkeit sich in *α* verwandelt. Cleve (*Acta Societ. Upsal.* 6, V, 91). — 2.

Beim Erhitzen von β auf 100°. GROS. — *β. Gewässert.* GROS' *schwefels. Salz.* — 1. GROS' salpeters. Salz (s. α) oder Platindiammoniumchlorid (III, 1121) lösen sich in warmer verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salpetersäure oder Salzsäure und setzen beim Erkalten diese Krystalle ab. — 2. Die heiße und conc. Lösung der beiden genannten Salze gesteht mit schwefels. Natron zum Brei dieser Nadeln. — Feine, durchsichtige (dünne und platte, CLEVE) Nadeln, welche beim Erwärmen an der Luft (oder mit der Flüssigkeit, vgl. α, CLEVE) Wasser verlieren. GROS. Verliert kein Wasser neben Vitriolöl, bei 100° nach einem unvollständigen Versuch 2 At. CLEVE. — Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, daraus unverändert anschießend. Die heiße Lösung liefert mit (III, 1154) überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure das entsprechende salpeters. Salz oder Platindiammoniumchlorid, während Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Die Schwefelsäure wird aus der neutralen Lösung durch neutrale Barytsalze vollständig abgeschieden (gef. 18,50 SO^3; Rechn. 18,48), GRIMM (nach GROS ist zur Fällung Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure erforderlich), dagegen fällen Silbersalze die Lösung in der Kälte nicht und erzeugen erst nach längerem Kochen eine Trübung. GRIMM. Conc. Schwefelsäure färbt beim Erhitzen, ohne die Form zu verändern, dunkelroth. Auf Zusatz von Wasser oder beim Liegen an der Luft werden die rothen Krystalle zuerst weiß und opak, dann allmählich wieder durchsichtig und farblos. GRIMM.

	Bei 100°.		GERHARDT. (α).	CLEVE. (α).	GROS. (β).	GRIMM. (β).
4 N	56	12,94			12,89	
12 H	12	2,78			2,84	
Pt	198	45,75	45,21	45,18	45,06	45,63
2 Cl	71	16,36		16,10	16,40	15,52
O	16	3,69				
SO^3	80	18,48		18,66	18,76	18,50
$Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2$	433	100,00				

b. *Sulphate of chloro-sulphato-platindiammine?* CLEVE. — Scheint sich aus der Verbindung von Platindiammoniumchlorid mit kohlens. Platindiammoniumoxyd beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten zu bilden. — Feine seidenglänzende leicht lösliche Nadeln, die bei verschiedenen Darstellungen nur annähernd 2 At. Pt auf 3 At. SO^3 hielten. Vergl. schwefels. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak, d (III, 1112).

c. *Chloride of sulphato-hydroxylo-platindiammine.* CLEVE. — Man fällt aus dem entsprechenden schwefels. Salz (schwefels. Platinoxyd-Ammoniak c, α, $\beta\beta$, III, 1103) genau $^1/_3$ der Schwefelsäure mit Chlorbarium, verdunstet das farblose Filtrat und läßt krystallisiren. — Wohl ausgebildete, ziemlich große, farblose oder schwach gelbliche, kurze 4-seitige Prismen, durch eine Fläche quer abgestumpft. Verliert bei 100° bis 110° 8,01 Proc. Wasser (2 At. = 7,99). In höherer Hitze schwärzt sich das Salz, entläßt schweflige Säure und ein weißes Sublimat. In kaltem und sehr leicht in heißem Wasser löslich. — Aus der heißen conc. Lösung scheidet sehr überschüssige rauchende Salzsäure das Salz als weißes Krystallpulver, wahrscheinlich wasserfrei (gef. in dem neben Kalihydrat getrockneten: 47,92 Proc. Pt, 8,91 Cl; Rechn. für das wasserfreie Salz: 47,76 u. 8,56). Schwefelammonium

fällt schwarzbraune Flocken. Sehr conc. Natronlauge löst zur farblosen Flüssigkeit, die beim Kochen kein Ammoniak abgiebt und mit Salzsäure Platindiammoniumchlorid (gef. 48,85 Proc. Pt, 32,98 Cl; Rechn. 48,58 u. 34,74) abscheidet, während die Mutterlauge durch Barytsalze reichlich gefällt wird. Chlorbarium und phosphors. Natron fällen nicht, Silbersalpeter fällt augenblicklich. Oxals. Ammoniak fällt weiße, neutrales chroms. Kali nach einiger Zeit citrongelbe Nadeln, dichroms. Kali ein orangerothes Salz. In jedem dieser 3 Salze ist das Chlor, nicht aber die Schwefelsäure durch die äquiv. Menge des Säureradicals ersetzt. — Conc. Natriumplatinchlorid erzeugt mit der gesättigten Lösung bald das folgende Salz. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 6, 5).

			CLEVE (Mittel).
4 N	56	12,44	13,10
17 H	17	3,78	3.78
Pt	198	43,92	43,96
Cl	35,5	7,88	7,87
SO^3	80	17,76	17,71
4 O	64	14,22	
$\overset{H.O.}{SO^2.O^2.}[4NH^3,Pt].Cl,2H^2O$	450,5	100,00	

E''. *Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak und Platinchlorid.* *Chloroplatinate of Chloride of sulphato-hydroxyloplatindiammine.* CLEVE. — Man vermischt heiße und conc. Lösungen des vorhergehenden Salzes und von Natriumplatinchlorid. Es scheiden sich bald kleine orangefarbene Tafeln ab, die, zwischen Papier gepreßt, bei 100^0 3,07 Proc. Wasser verlieren ($2H^2O$ = 2,99). Aus der Mutterlauge scheidet sich noch ein hellgelbes, undurchsichtiges und ein anderes Salz, das in durchscheinenden Nadeln krystallisirt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 6, 8).

	Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE (Mittel).
8 NH^3,H^2O^4	202	16,78	
3 Pt	594	49,29	48,91
6 Cl	213	17,66	17,46
2 SO^3	160	13,28	12,84
2 H^2O	36	2,99	3,07
$2\left(\overset{H.O.}{SO^2.O^2.}[4\,NH^3,Pt].Cl\right),PtCl^4,2H^2O$	1205	100,00	

F''. *Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak und schwefligs. Ammoniumoxyd.* — a. *Chlorosulphite of Ammonium and Platosammine.* CLEVE. — Man kocht überschüssiges Platosammoniumchlorid mit schwefligs. Ammoniumoxyd. — Durchsichtige farblose rhombische Blätter. PEYRONE (*Ann. Pharm.* 61, 180). Nach PEYRONE ist die Verbindung $2NH^3,PtCl^2$, $N^4H^{14}PtO^3$, $2SO^2$, $2H^2O$; CLEVE findet in dieser Formel 1 At. Sauerstoff zu viel, wonach die Zusammensetzung wäre: $Cl.[2\,NH^3,Pt].O.SO.O.NH^4$, H^2O. — b. *Platosemidiammoniumsalze.* — *α. Chloro-ammonio-sulphite of platosemidiammine.* CLEVE. — Man kocht überschüssiges Platosemidiammoniumchlorid mit einer Lösung von schwefligsaurem Ammonium-Platosemidiammoniumoxyd (III, 1099). Nachdem beim Erkalten der Ueberschuß von Platosemidiammoniumchlorid auskrystallisirt ist, scheidet Weingeist aus dem Filtrat

ein schweres, bald krystallisch erstarrendes Oel, welches durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist in leichtlöslichen farblosen voluminösen Nadeln erhalten wird. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 50).

	Bei 100°.		Cleve.
7 NH^3, H^7, O^{11}	302	36,42	
2 Pt	396	47,72	47,39
Cl	35,5	4,28	4,92
3 S	96	11,58	11,44
	829,5	100,00	

$Cl.[2NH^3,Pt].O.SO.O.NH^4,NH^4.O.SO.O.[2NH^3,Pt].O.SO.O.NH^4,2H^2O$

β. Beim Kochen von schwefligs. Ammoniumoxyd mit überschüssigem Platosemidiammoniumchlorid erhielt Peyrone (*Ann. Pharm.* 61, 180) weiße fettglänzende Nadeln, für welche Er die Formel $2(Cl.[2NH^3,Pt].O.SO.O.NH^4),2([NH^4]^2.O^2.SO),H^2O$ giebt.

Aus wässrigem Wasserstoffplatinchlorid scheidet überschüssiges schwefligsaures Ammoniumoxyd anfangs Platinsalmiak, der sich aber beim Erwärmen unter Entfärbung der Flüssigkeit auflöst. Nach hinreichendem Abdampfen setzt die Flüssigkeit weiße Krystallkörner ab, wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82).

G''. *Platinchlorür mit saurem schwefligs. Platinoxydul und Chlorammonium.* — 1. Man löst Platinsalmiak in warmer conc. schwefliger Säure. Bei geringem Ueberschuß an schwefliger Säure ist die Lösung gelb und liefert nach dem Einengen und Versetzen mit etwas schwefliger Säure neben Vitriolöl und Kalk zuerst rothe Nadeln von Ammoniumplatinchlorür, dann lange orangegelbe, zerfließliche Nadeln, neben Kalk zu trocknen, dann durch Umkrystallisiren zu reinigen. Schottländer (*Ann. Pharm.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268). Birnbaum (*Ann. Pharm.* 152, 143; *J. B.* 1869, 294). — 2. Man löst Ammoniumplatinchlorür in schwefliger Säure und verdunstet neben Vitriolöl und Kalk. Birnbaum. — Lange orangegelbe Nadeln, die über 100° roth, dann bald unter Abscheidung von Platin grau werden. — Die gelbe wässrige Lösung reagirt stark sauer, wird beim Erwärmen mit Salzsäure roth und liefert dann beim Verdunsten Ammoniumplatinchlorür. Mit Ammoniak liefert sie normales schwefligs. Platodiammoniumoxyd (III, 1097), mit kohlens. Kali das Salz $Cl.Pt.O.SO.O.K,2NH^4Cl$, mit ½-gesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd das Salz $Pt.O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2 2NH^4Cl$. Birnbaum.

	Neben Vitriolöl im Vacuum oder bei 100°.		Schottländer (Mittel).	Birnbaum (1) (Mittel).	Birnbaum (2).
2 NH^4	36	8,55		8,60	
H	1	0,25			
Pt	198	46,90	46,90	46,37	46,6
3 Cl	106,5	25,30	25,34	25,29	
SO^3	80	19,00		19,08	
	421,5	100,00			

$Cl.Pt.O.SO.O.H,2NH^4Cl$

H''. *Platinchlorür mit schwefligs. Ammonium-Platinoxydul.* — Man trägt Ammoniumplatinchlorür in eine conc. Lösung von gesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd (dargestellt durch gleichzeitiges Einleiten von feuchter schwefliger Säure und Ammoniak in gewöhnlichem Weingeist), wobei die rothen Krystalle sich leicht zur fast farblosen Flüssigkeit lösen, und

verdunstet neben Vitriolöl. — Schwach gelbe, anscheinend monoklinische Krystalle mit eigenthümlich gekrümmten Flächen. — Luftbeständig, verwittert neben Vitriolöl, verliert bei 100 bis 110° ohne weitere Zersetzung 10,4 Proc. Wasser. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 152, 144; *J. B.* 1869, 294).

			BIRNBAUM (Mittel).
3 NH^4	54	10,78	11,0
Pt	198	39,36	39,2
Cl	35,5	7,10	7,1
2 SO^3	160	31,98	31,9
3 H^2O	54	10,78	10,4
$Cl.Pt.O.SO.O.NH^4,(NH^4)^2.O^2.SO,3H^2O$	501,5	100,00	99,6

J''. *Schwefligsaures Ammonium-Platinoxydul mit Chlorammonium.* — 1. Man löst das Salz $Cl.Pt.O.SO.O.H,2NH^4Cl$ (III, 1132) durch gelindes Erwärmen in wässrigem halbgesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd und verdunstet die farblose Lösung. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 159, 121; *J. B.* 1871, 349). — 2. Auch die Lösung von Ammoniumplatinchlorür in conc. wässrigem halbgesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd lieferte beim Verdunsten, außer zuerst anschießendem halbgesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd, einmal dieses Salz. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 152, 144; *J. B.* 1869, 294). Am letzteren O. sind die Krystalle als $Pt.O^2.(SO)^2.O^2.H^2, 2NH^4Cl,H^2O$ beschrieben. — Farblose, lebhaft glänzende, sehr zerfließliche Prismen, die über 100° leicht Ammoniak und schweflige Säure verlieren. BIRNBAUM.

	Neben Vitriolöl oder bei 100°.		BIRNBAUM (Mittel). (1)	(2)
4 NH^4	72	14,4	13,8	
Pt	198	39,5	39,8	40,65
2 SO^3	160	32,0	32,15	33,2
2 Cl	71	14,1	14,5	14,7
$Pt.O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2,2NH^4Cl$	501	100,00	99,65	

K''. *Platinjodochlorid-Ammoniak.* — 1. Wird das salpeters. Diplatindiammoniumsalz $J^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ (III, 1146) mit sehr überschüssiger Salzsäure versetzt, so bildet sich ohne Gasentwicklung eine dunkelbraune Krystallfällung, aus Rosetten von wohlausgebildeten Oktaedern bestehend. — 2. Dasselbe Salz entsteht aus dem genannten salpeters. Salz und Salmiak, aber unter Ammoniakentwicklung. Kochsalz liefert zuerst hellgelbe Nadeln, welche bald chocoladebraun werden. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 10).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE. Mittel (1).	(2).
4 N	56	11,22		
12 H	12	2,40	2,68	
Pt	198	39,63	39,68	40,27
J	127	25,44	25,00	23,25
3 Cl	106,5	21,31	20,76	21,38
$4NH^3,PtJCl^3$?	499,5	100,00		

Die Bildungsweise des Salzes bietet der Erklärung Schwierigkeiten dar. Die gefundenen Werthe entsprechen einer Platindiammoniumverbindung, dann aber sollte auf jedes At. Salz 1 At. Wasserstoff weggehen. CLEVE.

Aus GROS' Salz $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ erhält man mit überschüssigem Jodkalium Platindiammoniumjodid. Bei nicht hinreichendem Jodkalium wird kein Product von constanter Zusammensetzung erhalten. Auch aus dem Salz $J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ und Salmiak oder aus Platodiammoniumchlorid und Jod bilden sich nur Gemenge. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 57).

L''. *Platinbromochlorid-Ammoniak.* — a. *Basisch.* — *α. Chloride of hydroxylo-bromo-platindiammine.* CLEVE. Aus heißen Lösungen von $HO.Br.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1149) und Salmiak. Schwere hellgelbe Fällung, aus mikroskopischen, kurzen, 4-seitigen, rhombischen Prismen bestehend, die durch eine Fläche quer abgestumpft sind. — Wird beim Kochen mit Salzsäure hauptsächlich zu b, α (gef. 44,03 Proc. Pt, 22,2 Cl, 16,88 Br; Rechn. s. u.). CLEVE. — *β. Bromide of hydroxylo-chloro-platindiammine.* CLEVE. — Aus dem Salz $HO.Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1153) und Bromammonium. Schwerlösliche weiße oder schwach gelbe Fällung, aus undeutlich ausgebildeten, schief zugespitzten Prismen bestehend. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 59).

α. Neben Vitriolöl.			CLEVE.
4 NH^3,HO	85	19,63	
Pt	198	45,62	45,40
Br	80	18,43	18,70
2 Cl	71	16,32	16,32
$HO.Br.[4NH^3,Pt].Cl^2$	426	100,00	

β. Bei 100°.			CLEVE.
4 NH^3,HO	85	17,78	
Pt	198	41,37	41,63
Cl	35,5	7,41	7,37
2 Br	160	33,44	33,44
$HO.Cl.[4NH^3,Pt].Br^2$	478,5	100,00	

b. *Normales.* — *α.* $4NH^3,PtBrCl^3$. *Chloride of bromo-chloro-platindiammine.* CLEVE. — Man versetzt 1. die siedende Lösung von *β* oder 2. besser die siedende Lösung des Salzes $HO.Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1149) mit viel rauchender Salzsäure. — Gelbes schweres, undeutlich krystallisches Pulver. Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 56). — *β.* $4NH^3, PtBr^2Cl^2$. — 1. Man versetzt eine mäßig conc. siedende Lösung von Platodiammoniumchlorid tropfenweise mit überschüssigem Brom, verjagt den Bromüberschuß durch Kochen und läßt erkalten. RAEWSKY. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 54). — 2. Aus dem Platindiammoniumsalz $Cl^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ und Bromammonium, oder 3. aus dem Platindiammoniumsalz $Br^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ und Chlorammonium. CLEVE. — Gelbes oder orangerothes Krystallpulver, RAEWSKY, aus mikroskopischen Doppelpyramiden bestehend. CLEVE. Sehr schwer in Wasser löslich. RAEWSKY. CLEVE. — Aus der heiß gesättigten Lösung fällt viel rauchende Salzsäure Salz a. CLEVE. Beim Erwärmen mit salpeters. Silberoxyd bildet [sowohl (2) wie (3), CLEVE] Brom- und Chlorsilber, RAEWSKY; die heiß filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten ein schweres Krystallpulver, wahrscheinlich ein Gemenge von $HO.Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ und $HO.Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (gef. 42,06 bis 41,83 Proc. Pt, 3,04 bis 1,86 Cl, 9,7 bis 12,3 Br, d. h. sehr nahe gleiche At. Pt und [Cl u. Br]). CLEVE. Silbersalze scheinen kein geeignetes Mittel, um eine etwaige Isomerie zwischen (2) und (3) nachzuweisen. Denn anfangs gefälltes Chlorsilber würde voraussichtlich sich mit dem an Platin gebundenen Brom der Verbindung unter Bildung von Bromsilber umsetzen. S. M. J.

				Cleve.	
α bei 100.			(1)	(1)	(2)
4 NH^3	68	15,04			
Pt	198	43,76	44,75	42,94	43,61
3 Cl	106,5	23,52	25,75	22,48	23,37
Br	80	17,68	14,29	19,32	17,33
	452,5	100,00			
$BrCl.[4NH^3,Pt].Cl^2$					

			Raewsky (1)	Cleve.		
β bei 100.			(Mittel).	(1)	(2)	(3)
4 N	56	11,27				
12 H	12	2,42	2,41			
Pt	198	39,84	40,01	40,21	38,81	39,42
2 Cl	71	14,28	14,14	13,84	11,98	13,46
2 Br	160	32,19	32,27	31,46	34,55	32,70
$[4NH^3Pt].Br^2Cl^2$	497	100,00				

M''. *Platinbromürchlorid-Ammoniak.* — *Chloride of bromo-diplatindiammine.* Cleve. — Wird durch überschüssige Salzsäure in weißgelben mikroskopischen Nadeln aus dem Salze $Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ (III, 1150) gefällt. Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 19).

			Cleve.
8 NH^3	136	16,32	
2 Pt	396	47,48	46,76
2 Br	160	19,19	19,35
4 Cl	142	17,01	17,15
$Br^2.[8NH^3,Pt^2].Cl^4$	834	100,00	

N''. *Ammoniumplatinfluorid.* — Dunkelbraun, gummiartig amorph. — Zerfällt mit Wasser in sich lösendes *saures* und zurückbleibendes *basisches* Salz. Löst sich nicht in Weingeist. Berzelius (*Lehrb.*).

O''. *Salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak.* — a. $[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$. — α. *Platosammoniumsalz.* — *Salpetersyrlig Platammoniumoxyd.* Lang. 1. Salpetrigs. Platodiammoniumoxyd (III, 1137) verliert bei 140 bis 150° die Hälfte seines Ammoniaks (gef. 8,32; Rechn. 8,63) und geht in a, α über. Lang (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, No. 5, 9). — 2. Man digerirt Platosammoniumjodid (III, 1105) mit salpetrigs. Silberoxyd in der Wärme und zieht das Salz durch Kochen aus. Lang. — 3. Die aus Stärke und Salpetersäure erzeugten rothen Dämpfe, durch die Lösung des salpeters. Platosammoniumoxydes geleitet, färben die Flüssigkeit blau und schlagen bald ein weißes Krystallpulver dieses Salzes nieder. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 21). — 4. Man kocht Platosammoniumchlorid mit salpetrigs. Kali, das schwach durch Essigsäure angesäuert ist. Cleve. — Weißes Krystallpulver, Cleve, das, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° kein Wasser verliert; hält sich in höherer Temp. unverändert, bis es bei etwa 240° schwach detonirt. Lang. — Sehr schwer in kaltem, träge (leicht, Cleve) in heißem Wasser löslich; schießt in kleinen (zuweilen sehr flachen, Cleve) 4-seitigen Prismen mit 4-flächiger Zuspitzung an. Unlöslich in Weingeist. Ammoniak löst in der Wärme etwas leichter als Wasser, jedoch gelingt es nicht, das Salz in salpetrigs. Platodiammoniumoxyd zu verwandeln. — Die heiße Lösung scheidet aus salpeters. Quecksilberoxydul grauschwarzes Quecksilber ab. Lang. — Salzsäure greift schon in der Kälte, obwohl träge, an, Lang; sie färbt zuerst blau, dann grün, giebt rothe Dämpfe, dann gelbe Krystalle, anscheinend Oktaeder von Platinammoniumchlorid. Cleve. Conc. Schwefelsäure entwickelt rothgelbe Dämpfe, Lang; sie färbt blau; Wasser löst die blaue Verbin-

dung zu einer blauen oder grünlichen Flüssigkeit, die beim Kochen unter Entwicklung rother Dämpfe farblos wird. Salpetersäure löst beim Kochen unter Entwicklung rother Dämpfe; die Lösung liefert beim Abdampfen große, farblose Krystalle von salpetrig-salpeters. Platinammoniumoxyd (III, 1144). — Brom vereinigt sich direct mit dem Salz zu dem Platinammoniumsalze $Br^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$. — Schweflige Säure färbt vorübergehend grünlich, wird zu Schwefelsäure oxydirt und liefert schwefligsaures Platosammoniumoxyd (III, 1096). Cleve.

			Lang (Mittel).
2 NH^3	34	10,49	10,17
Pt	198	61,10	61,14
N^2O^4	92	28,41	
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$	324	100,00	

Oder:			Cleve. (3)	(4)
4 N	56	17,29	17,24	
6 H	6	1,85	2,02	
Pt	198	61,10	60,61	61,45
4 O	64	19,76		
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$	324	100,00		

β. *Nitrite of platosemidiammine.* Cleve. — Wie α (3) oder (4), aber aus Platosemidiammoniumsalzen. — Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Salz krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in weißgelben Prismen, die beim Erhitzen detoniren und sehr voluminöses Platin lassen. — Salzsäure greift in der Kälte kaum an, in der Hitze liefert sie eine grüne Lösung, die rothe Dämpfe entwickelt und einen gelben Niederschlag von wohlausgebildeten mikroskopischen hexagonalen Schuppen absetzt. — Salpetersäure zersetzt beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe. Beim Abdampfen läßt die Lösung einen dicken Syrup ohne Krystalle. — Brom und Chlor vereinigen sich direct mit α, β zu den Platinsemidiammoniumsalzen $Cl^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$ und $Br^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$ (III, 1153 u. 1148). — Schweflige Säure, durch die kochende Lösung geleitet, färbt sie zuerst bräunlich und bildet dann einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich später mit gelber Farbe löst. Bei weiterem Einleiten von schwefliger Säure wird die Flüssigkeit schön nickelgrün. Auf dem Wasserbade eingeengt, scheidet sie auf Zusatz von Weingeist einen plastischen olivengrünen Körper aus, der nach dem Wiederauflösen in Wasser, Fällen durch Weingeist, Auflösen in Wasser und Verdunsten ein grünes Gummi läßt, das bei 100° getrocknet 53,25 Proc. Pt und 14,25 Cl hält. Die grüne wässrige Lösung desselben reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus kohlens. Natron aus, und wird durch Baryt gefällt. Salzsäure entwickelt keine schweflige Säure. Salpetersalzsäure liefert beim Kochen unter heftiger Einwirkung Ammoniumplatinchlorid. Vielleicht ist daher der Körper ein schwefligs. Doppelsalz von Platin und Ammonium. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 47).

	β. Bei 100°.		Cleve.
4 N	56	17,29	16,58
6 H	6	1,85	2,19
Pt	198	61,09	61,22
4 O	64	19,77	
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$	324	100,00	

Mit β identisch scheint nach Cleve (*Oefvers. of K. Vet. Akad. Förh.* 1870, 784) das salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak von Lang (*J. pr. Chem.* 83, 423. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, No. 5, 8). Dasselbe scheidet sich 1. bei Einwirkung von Aetzammoniak auf salpetrigs. Platinoxydulkali in verfilzten feinen schwach hellgelben Nadeln ab, die sich unter dem Mikroskop als gestreifte Prismen darstellen. Es scheint

sich 2. zu bilden beim Kochen des salpetrigs. Platodiammonium-Platinoxyduls (III, 1138) mit Ammoniak. In der Mutterlauge findet sich salpetrigs. Platodiammoniumoxyd. 3. Auch beim Kochen des salpetrigs. Platosammonium-Platinoxyduls (P'', a) mit Ammoniak erhält man beim Erkalten dieses Salz neben salpetrigs. Platosammoniumoxyd. Das lufttrockne Salz verliert nichts bei 100°, bei 250 bis 260° tritt heftige Zersetzung und Feuererscheinung ein, unter Abscheidung sehr voluminösen Platins. — Völlig neutral. — Wird von Säuren bei gewöhnlicher Temp. nur sehr träge angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure löst beim Erwärmen und scheidet beim Abkühlen das Salz unverändert ab. Conc. Schwefelsäure löst nach einiger Zeit in der Kälte, Salzsäure etwas leichter als Schwefelsäure. — Verdünntes Kali scheint ohne Einwirkung, conc. zersetzt allmählich unter Ammoniakentwicklung. Schwefelwasserstoff ist wirkungslos. — Aus der heißen wässrigen Lösung fällt Kaliumplatinchlorür kein Salz von Magnus; nach längerem Kochen nimmt die Lösung zwar eine grünliche Farbe an, bleibt aber völlig klar, und setzt beim Erkalten das anscheinend unveränderte Salz ab. Aehnlich wie gegen Kaliumplatinchlorür verhält sich das Salz gegen salpeters. Quecksilberoxydul. Die Zusammensetzung ist die von *β*. Lang.

b. $[4NH^3, Pt].O^2.(NO)^2, 2H^2O$. — *Platodiammoniumsalz. Salpetersyrlig platamin-ammoniumoxid.* Lang. — Aus Platodiammoniumchlorid und salpetrigs. Silberoxyd. Scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in kurzen schiefen 4-seitigen Prismen ab, an der Luft verwitternd, neben Vitriolöl alles Wasser verlierend. Das so getrocknete Salz verliert nichts bei 100°, bei 145° dagegen 8,41 Proc. Ammoniak (2 At. = 8,63), indem es sich in a, *α* verwandelt; bei weiterem Erhitzen erhält es sich unverändert, bis es bei 250° unter schwacher Detonation zersetzt wird. — Sehr leicht in kaltem und heißem Wasser löslich, nicht in 90-proc. Weingeist. — Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Beim Erwärmen mit Kaliumplatinchlorür scheidet sie sofort Magnus' Salz ab; bei nicht überschüssigem Kaliumplatinchlorür bildet sich gleichzeitig salpetrigs. Platodiammonium-Platinoxydul (III, 1138). Zeigt sonst die gewöhnlichen Reactionen der salpetrigs. Salze. Lang.

	Zwischen Papier gepreßt.		Lang.
4 NH^3	68	17,26	17,08
Pt	198	50,25	50,12
N^2O^4	92	23,35	
2 H^2O	36	9,14	9,26
$[4NH^3,Pt].O^2.(NO)^2,2H^2O$	394	100,00	

P''. *Salpetrigsaures Platinoxydul-Ammoniak mit salpetrigs. Platinoxydul.* — a. *Platosammoniumsalz. Salpetersyrlig Platammoniumoxid med salpetersyrlig platinoxidul.* Lang. — 1. Bei 230 bis 240° giebt b unter gleichzeitiger tieferer Zersetzung Ammoniak aus und läßt einen schwarzen Rückstand, der mit heißem Wasser ausgezogen, eine strohgelbe Flüssigkeit liefert, die beim Erkalten a abscheidet. — 2. Man erwärmt salpetrigs. Silberplatinoxydul mit Platosammoniumchlorid, zieht mit kochendem Wasser aus und läßt erkalten. — Kleine goldgelbe glänzende Schuppen, die neben Vitriolöl getrocknet 100° ohne Verlust ertragen, bei 250 bis 260° sich zersetzen. — Kaltes Wasser löst träge und schwer, heißes leichter mit strohgelber Farbe. Kalte Säuren, auch concentrirte, zersetzen äußerst langsam. Ammoniak löst etwas leichter als Wasser; die

farblose Lösung setzt beim Erkalten salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak a, β (vergl. III, 1136) ab, nebst salpetrigs. Platosammoniumoxyd. Verhält sich sonst wie b. LANG. — b. *Platodiammoniumsalz. Salpetersyrlig platamin-ammoniumoxid med salpetersyrlig platinaoxidul.* LANG. — 1. Aus wässrigem Platodiammoniumchlorid scheidet salpetrigs. Platinoxydul-Kali sofort das Salz b ab. — 2. Bildet sich neben MAGNUS' Salz beim Versetzen von salpetrigs. Platodiammoniumoxyd mit Kaliumplatinchlorür. — Lange feine gelbe 6-seitige Nadeln, ohne deutliche Zuspitzung, die lufttrocken sich bis gegen 250° unverändert erhalten, dann unter theilweiser Zersetzung schwärzen. Hierbei entsteht unter Ammoniakentwicklung u. a. Salz a. — Außerst wenig in kaltem Wasser löslich, etwas leichter in heißem, kalte verdünnte Säuren wirken nicht ein, nur kalte conc. Schwefelsäure färbt allmählich grün und zersetzt beim Erwärmen schnell unter Stickoxydentwicklung. Conc. Salzsäure wirkt in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen. Ammoniak löst etwas leichter als Wasser, beim Kochen bildet es beim Erkalten sich abscheidendes salpetrigs. Platinoxydul-Ammoniak a, β (vergl. III, 1136) und salpetrigs. Platosammoniumoxyd. — Kaliumplatinchlorür fällt sofort MAGNUS' Salz. — Salpeters. Quecksilberoxydul fällt aus der siedenden Lösung einen dunkelgelben amorphen, Quecksilber und Platin enthaltenden Niederschlag. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, No. 5, 10 u. 5).

a. Neben Schwefelsäure.			LANG (Mittel).	b. Lufttrocken.			LANG.
2 NH^3	34	5,54	5,29	4 NH^3	68	10,49	10,21
2 Pt	396	64,51	64,17	2 Pt	396	61,10	60,87
2 N^2O^4	182	29,85		2 N^2O^4	182	28,41	
	612	100,00			324	100,00	
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2,Pt.O^2.(NO)^2$				$[4NH^3,Pt].O^2.(NO)^2,Pt.O^2.(NO)^2$			

Verbindung b ist mit der vorigen Verbindung a, α und β isomer.

Q''. *Salpetrigs. Ammonium-Platinoxydul.* $2(NH^4).O.NO, Pt.O^2.(NO)^2, H^2O$. — Die durch Zersetzung von salpetrigs. Silberplatinoxydul mit Salmiak erhaltene, vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten im Vacuum blaßgelbe luftbeständige Prismen, die sich bei 60 bis 70° zu zersetzen anfangen. — Leicht in Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral und entwickelt beim Kochen Stickgas. — Hält 11,38 Proc. $(NH^4)^2O$, 48,78 PtO, 4,04 H^2O (Rechn. 11,93; 49,08; 4,13). LANG (*J. pr. Chem.* 83, 420).

R''. *Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak.* — a. $2NH^3, PtO, N^2O^5$. — *α. Platosammoniumsalz.* — Die aus dem Jodid, REISET, oder Chlorid, CLEVE, mit salpeters. Silberoxyd erhaltene Flüssigkeit giebt, im Vacuum verdunstet, fast weiße Krystallkrusten, REISET, bei freiwilligem Verdunsten an einem warmen Orte hellgelbe mikroskopische feine Nadeln. CLEVE. — Zersetzt sich fast augenblicklich in der Hitze unter Entwicklung rother Dämpfe und läßt eine Vegetation von Platin. REISET. — Ziemlich leicht, aber langsam, in heißem Wasser löslich. CLEVE. Die Lösung reagirt stark sauer. REISET. — Ammoniak verwandelt in Salz c. REISET. Natriumplatinchlorid färbt die Lösung dunkelbraun, fast schwarz, und scheidet Krystalle von Platinammoniumchlorid (III, 1120) ab (gef. 54,96

Proc. Pt, 35,6 Cl; Rechn. 52,95; 37,96), mit wenig dunkelgrünem Niederschlag gemischt. — Untersalpetersäuredämpfe färben blau und fällen alsbald salpetrigs. Platosammoniumoxyd (III, 1135). — Chlor oder Salpetersalzsäure liefern Platinammoniumchlorid; Eisenchlorid ebenfalls, unter Reduction zu Eisenchlorür. — $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron giebt nach kurzer Zeit hellgelbe, fast farblose, 4-seitige Prismen. — Chroms. und dichroms. Kali fällen dunkelbraun, amorph. — Ferrocyankalium färbt nach einigen Stunden die Lösung grünlich; Ferridcyankalium färbt braunroth. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 20).

	Bei 100°.		REISET (Mittel).	CLEVE.
4 N	56	15,74	15,64	15,65
6 H	6	1,69		1,79
Pt	198	55,60	55,43	55,35
6 O	96	26,97		
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	356	100,00		

β. Nitrate of platosemidiammine. CLEVE. — Die aus Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) und salpeters. Silberoxyd erhaltene blaßgelbe Lösung liefert beim Verdunsten schmutzig weiße, zu Krusten vereinigte rhombische Blättchen oder Nadeln. — Chlor erzeugt Platinsemidiammoniumchlorid (III, 1121) (gef. 52,92 Proc. Pt, 37,42 Cl; Rechn. 52,95 und 37,96), Natriumplatinchlorid färbt die Lösung dunkelbraun und setzt bald gelbe rhombische Schuppen ab, wahrscheinlich von Platinsemidiammoniumchlorid, mit einem dunkeln Körper vermischt. — Untersalpetersäure färbt die Lösung dunkelblau und fällt einen schweren weißen krystallischen Niederschlag (kurze, 4- oder 6-seitige Prismen mit schiefen Endflächen), der in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten lange Nadeln von salpetrigs. Platosemidiammoniumoxyd liefert. — Unterchlorige Säure bildet Platinsemidiammoniumchlorid, Eisenchlorid ein Gemenge von Platinsemidiammoniumchlorid und Platosemidiammoniumchlorid. $^2/_3$-gesättigt-phosphorsaures Natron fällt einen schmutzig weißen oder bläulichen Niederschlag. — Chroms. und dichroms. Kali fällen braun, krystallisch. — Ferrocyankalium fällt schmutziggrün, amorph; Ferridcyankalium färbt die Lösung intensiv blutroth und fällt bräunlich amorph. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 46).

	Bei 100°.		CLEVE.
4 N	56	15,74	15,80
Pt	198	55,60	55,59
H^6O^6	102	28,66	
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	356	100,00	

b. $3NH^3, PtO, N^2O^5, H^2O$. *Nitrate of platomonodiammine.* CLEVE. — Die aus Platomonodiammonium-Platinchlorür (III, 1123) und salpeters. Silberoxyd erhaltene, vom Silberplatinchlorür getrennte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade verdampft, die zurückbleibende Salzmasse mit Weingeist gewaschen und in Wasser gelöst. Bei freiwilligem Verdunsten letzterer Lösung bilden sich gelbweiße oder hellgelbe Krusten. — Zersetzt sich gewaltsam beim Erhitzen. — Vereinigt sich direct mit Brom zu $Br^2.[3NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,H^2O$ (III, 1149, b, *α*). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 66).

	b. Neben Vitriolöl.		Cleve.
5 N	70	17,91	18,13
Pt	198	50,62	50,67
$H^{11}O^7$	123	31,47	
$[3NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,H^2O$	391	100,00	

c. $4NH^3, PtO, N^2O^5$. *Platodiammoniumsalz.* — 1. Krystallisirt nach dem Eindampfen der aus Platodiammoniumchlorid und salpeters. Silberoxyd erhaltenen, vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit. Reiset. — 2. Man versetzt wässriges Platodiammoniumchlorid mit Salpetersäure, wäscht die nach einigen Stunden sich ausscheidenden Nadeln mit Weingeist, löst in siedendem Wasser, engt ein und läßt erkalten. Peyrone (*Ann. Pharm.* 51, 19). Cleve. — Farblose durchsichtige, Reiset, gelbe biegsame, Peyrone, nicht selten 3 bis 4 Zoll lange Nadeln. Cleve. Monoklinisch. Die gelben Krystalle durch Vorherrschen von $\infty P\bar{\infty}$ (a) tafelförmig; mit den Flächen $\infty P\breve{\infty}$ (b), 0P (c), ∞P (m), $+P\bar{\infty}$ (n), $-P\infty$ (o), $+P\breve{\infty}$ (s), $-{}^3/_5P\bar{\infty}$ (t), $-P$ (p), $-P\grave{2}$ (r), $+2P$ (v). s und p treten mitunter nicht mit der vollen Flächenzahl auf. Gemessen a : m = *128°41'; a : n = 141°17'; a : s = 107°7'; a : o = 97°30' etwa; a : p = 94°33'; a : r = 90° etwa; a : v = 131° etwa; m : m seitlich = *102°38'; m : p oben = 111°53', m : p unten = 134°41'; m : v = 161° etwa; n : t = 136°13'; p : p Endkante = 87°6'. Sella (*Memor. della R. Accad. di Torino* [2] 17; *J. B.* 1857, 261). — Verliert erst bei etwa 200° an Gewicht. Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. — Löst sich in etwa 10 Th. siedendem Wasser. Peyrone. Die Lösung reagirt neutral. Reiset. — Chlor, Brom und Jod vereinigen sich direct mit dem Salze zu Platindiammonium-Doppelsalzen, z. B. $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$. — Untersalpetersäuredampf fällt aus der Lösung himmelblaue, wohl ausgebildete Oktaeder, wahrscheinlich von salpetrig-salpetersaurem Platindiammoniumoxyd (III, 1144). Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 30). — Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sich zuerst ein himmelblaues Pulver, das beim Umkrystallisiren zu farblosem basisch-salpeters. Platindiammoniumoxyd (III, 1142) wird. Gerhardt. — Entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure und Weingeist unter Absatz einer gelbweißen, nicht in Wasser löslichen Substanz (welche 46,5 Proc. Pt und 2,9 H hält und sich in Salpetersäure unter Bildung eigenthümlicher Krystalle löst) einen zu Thränen reizenden, stark riechenden Dampf, welcher durch Abkühlung verdichtet, mit der Lösung des unzersetzten Salzes in verdünnter Salpetersäure einen schön blauen Körper erzeugt. Peyrone.

	Bei 100°.		Reiset (Mittel).	Peyrone (Mittel).	Cleve.
6 N	84	21,54	21,87		21,82
12 H	12	3,08		3,26	
Pt	198	50,77	50,75	50,33	50,81
6 O	96	24,61			
$[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	390	100,00			

S''. *Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak mit Platinamidür.* *Nitrate of diplatosemidiammine.* Cleve. — Wie das schwefels. Salz (III, 1102). — Schwarz, amorph. Explodirt stark beim Erhitzen. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 57).

	Bei 100°.		CLEVE.
6 N	84	14,43	13,22
2 Pt	396	67,35	68,99
$H^{10}O^6$	106	18,22	
$[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,Pt(NH^2)^2$	586	100,00	

T″. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak.* — Fällt beim Vermischen von salpeters. Platinoxyd mit Ammoniak nach BERGMAN krystallisch nieder. — a. *Platinammoniumsalz.* — *α. Basisches. Nitrate of hydroxylo-platinammine.* CLEVE. *Neutrales salpeters. Platinamin.* GERHARDT. — Man kocht Platinammoniumchlorid (III, 1120) mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgt, filtrirt kochend und läßt erkalten. GERHARDT. CLEVE. — Gelber (weißgelber, CLEVE) Krystallsand, GERHARDT, aus mikroskopischen rhombischen oder hexagonalen Blättchen bestehend. CLEVE. — Löst sich wenig in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe, GERHARDT, ohne Schwierigkeit in heißem. CLEVE. Die Lösung röthet Lackmus. GERHARDT. Sie giebt mit Salzsäure gelbe Oktaeder (wohl von Platinammoniumchlorid), mit dichroms. Kali einen zinnoberrothen Niederschlag. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 36). In der Kälte wird das Salz durch Salzsäure nicht verändert, bei gelindem Erwärmen bildet sich Platinammoniumchlorid. GERHARDT. — *β. Neutrales. Nitrate of nitrato-platinammine.* CLEVE. *Zweifach salpeters. Platinamin.* GERHARDT. — Man dampft *α* mit einem Ueberschuß von Salpetersäure ab. Nachdem die meiste Salpetersäure verflüchtigt ist, erstarrt die Flüssigkeit zum Krystallbrei, mit kaltem Wasser zu waschen. GERHARDT. CLEVE. — Gelbes Krystallpulver, GERHARDT; farblose oder schwach gelbliche mikroskopische wohl ausgebildete 4-seitige schief abgeschnittene Prismen. CLEVE (*a. a. O.*). — Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem, leicht in heißem salpetersäurehaltigem Wasser. GERHARDT. Die gelbliche heiß gesättigte wässrige Lösung setzt beim Erkalten das Salz unverändert ab. GERHARDT. CLEVE. — Kochen mit Chlorkalium bildet sehr langsam Platinammoniumchlorid; aus warmer Salzsäure krystallisirt beim Erkalten Platinammoniumchlorid nebst unverändertem Salz *β*. CLEVE.

α.	Bei 100°.		GERHARDT (Mittel).	CLEVE.
4 N	56	13,15	13,00	13,15
12 H	12	2,82	2,93	3,15
Pt	198	46,46	46,31	46,96
10 O	160	37,57		
	426	100,00		
$(HO)^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,2H^2O$				

β.	Bei 100°.		GERHARDT (Mittel).	CLEVE.
6 N	84	17,15	17,42	17,11
6 H	6	1,25	1,40	1,57
Pt	198	41,22	41,21	40,95
13 O	192	40,01		
	480	100,00		
$(NO^2)^2.O^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$				

b. *Nitrate of hydroxylo-platinsemidiammine.* CLEVE. — $(HO)^3.[2NH^3,Pt].O.NO^2$? Beim Kochen von Platinsemidiammoniumchlorid mit salpeters. Silberoxyd wird ein Theil, beim darauffolgenden Abdampfen des Filtrats alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden und unter Entweichen von Salpetersäure ein Rückstand erhalten, aus dessen wässriger Lösung Weingeist einen voluminösen, amorphen gelbweißen Niederschlag fällt, ohne Schwierigkeit in Wasser löslich und beim Verdampfen der Lösung als ambragelbes Gummi zurückbleibend. Letzteres hält 55,81 Proc. Pt, 12,96 N (Rechn. 57,88; 12,18) und liefert beim Auflösen in Salpetersäure und Abrauchen der Säure im Wasserbade einen amorphen Rückstand mit 43,17 Proc. Pt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 60).

c. *Nitrate of hydroxylo-platinmonodiammine.* Cleve. — Aus dem salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak b, *α* (III, 1149) und salpeters. Silberoxyd erhält man Bromsilber und eine, freie Salpetersäure haltende Flüssigkeit, die beim Abdampfen weiße mikroskopische Nadeln liefert, sehr leicht in Wasser löslich, und daraus krystallisirend. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 67).

	Neben Vitriolöl.		Cleve.
5 N	70	16,47	15,81
Pt	198	46,57	46,87
$H^{13}O^9$	157	36,96	
$(HO)^2.[3NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,H^2O$	425	100,00	

d. *Platindiammoniumsalze.* — *α. Neutrales salpetersaures Diplatinamin.* Gerhardt. — Das Salz *β* löst sich beim Kochen mit Ammoniak und scheidet beim Erkalten ein weißes amorphes Pulver ab, ziemlich leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser löslich. Verpufft, in der Röhre erhitzt, heftig unter Erglühen. In trocknem Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet, wird es blau und entwickelt rothe Dämpfe. — Die mäßig conc. Lösung giebt mit oxals. Ammoniumoxyd schwere weiße Nadeln; mit $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron weiße Flocken, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich; mit kohlens. Natron einen leichten krystallischen Niederschlag, mit Salmiak keinen, mit Salzsäure in der Kälte keinen, nach dem Kochen einen leichten weißen krystallischen Niederschlag von Platindiammoniumchlorid. Gerhardt. — *β. Nitrate of hydroxylo-nitrato-platindiammine.* Cleve. *Sesquisalpeters. Diplatinamin.* Gerhardt. — 1. Man erwärmt salpeters. (oder schwefels., Cleve) Platodiammoniumoxyd (III, 1140) mit conc. Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Das so erhaltene himmelblaue Pulver (aller Wahrscheinlichkeit nach salpetrig-salpeters. Platindiammoniumoxyd, Cleve), welches bei fortgesetztem Kochen die Farbe verliert, liefert in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten farblose Krystalle von *β*, Gerhardt, mehrmals umzukrystallisiren. Cleve. — 2. Man kocht das Salz $J^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1146) mit salpetersaurem Silberoxyd, und zwar längere Zeit, weil sonst das Jodsilber sich nicht vollständig abscheidet, und reinigt das beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende weiße Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 66). — Kurze, sehr schiefe Prismen mit 2-flächiger Zuspitzung, gewöhnlich sehr platt, so daß sie als 6-seitige Tafeln erscheinen. Gerhardt. Cleve. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich wie eine organische Nitroverbindung. Träge und wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, in Salpetersäure weniger löslich als in Wasser. Gerhardt. — Durch Ammoniak läßt sich nur $^1/_3$ der Salpetersäure unter Bildung von *α* abscheiden. Die gesättigte Lösung wird durch Kali (oder Ammoniak) weder in der Kälte noch beim Erwärmen gefällt. Kohlens. Ammoniumoxyd bildet auf der Oberfläche der Flüssigkeit Flocken und Häutchen, die unter dem Mikroskop als verworrene Nadeln erscheinen. Gerhardt. Ueberschüssiges kohlens. Ammoniumoxyd bildet Doppelsalze von kohlen- und salpeters. Platindiammoniumoxyd (III, 1145). Cleve.

— Conc. Schwefelsäure löst zur farblosen Flüssigkeit, die bei Zusatz von Wasser Salz $SO^2.O^2.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$ (III, 1104) abscheidet. — Dichromsaures Kali trennt nur $^1/_3$ der Salpetersäure, unter Bildung von $(NO^2).O^2.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$. Auch die durch chromsaures Kali erhaltene, schwere, gelbe krystallische Fällung hält Salpetersäure. Gesättigt- oder $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron trennen $^2/_3$ der Salpetersäure unter Bildung von $NO^2.O.[4NH^3,Pt].O^3.PO,H^2O$ (III, 1145). — Salzsäure bildet nach einiger Zeit einen schweren weißen krystallischen Niederschlag, der sich beim Kochen noch vermehrt und aus mikroskopischen Säulen besteht, GERHARDT; sie bildet ein Salz, das außer im Wassergehalt mit GROS' salpeters. Salz, $Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$, isomer, aber nicht identisch ist (vergl. unten). CLEVE. Salpetersäure giebt nach einigen Secunden einen krystallischen Niederschlag. Salmiak ist ohne fällende Wirkung. — Oxals. Ammoniak liefert ein Doppelsalz von oxals. und salpeters. Platindiammoniumoxyd: $HO.NO^2.O.[4NH^3,Pt].O^2.C^2O^2$. GERHARDT.

α.			GERHARDT.
6 N	84	19,81	20,24
14 H	14	3,30	3,32
Pt	198	46,69	46,33
8 O	128	30,20	
	424	100,00	
$(HO)^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$			

β.			GERHARDT(1).	CLEVE. (1)	CLEVE. (2)
7 N	98	20,90	21,18	20,87	20,42
13 H	13	2,77	2,88	3,00	3,02
Pt	198	41,21	42,00	42,29	42,67
10 O	160	34,12			
	469	100,00			
$\frac{HO.}{NO^2.O.}[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$					

U''. *Salpetersaures Platinoxyduloxyd-Ammoniak.* — a. *Basisch. Nitrate of hydroxylo-diplatindiammine.* CLEVE. — 1. Beim Kochen des Diplatindiammoniumsalzes $J^2.[6NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,Pt(NH^2)^2.H^2O$ (III, 1147, C''') mit salpeters. Silberoxyd wird nach längerer Zeit Jodsilber abgeschieden, die siedend filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein weißes, schweres Krystallpulver ab. Das Jodsilber wird mit Wasser ausgekocht, so lange dieses Salz a auszieht. — 2. Beim Umkrystallisiren von b. — Mit kaltem Wasser zu waschen und durch Umkrystallisiren zu reinigen. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° 4,44 Procent Wasser (2 At. = 4,24). Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. — Aeußerst wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heißem. — Wird mit Salpetersäure zu b, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu dem mit Salz a analogen Chlorid oder schwefels. Salz (III, 1122 u. 1104). — Jodkalium fällt strohgelb, krystallisch, Bromkalium weiß, krystallisch. Oxalsaures Ammoniak giebt eine weiße amorphe Fällung von dem Salz a entsprechenden oxals. Salz. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 13).

	a. Bei 100°.		CLEVE (1) (Mittel).
12 N	168	20,65	20,39
26 H	26	3,19	3,33
2 Pt	396	48,63	48,47
14 O	224	27,53	
$(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4$	814	100,00	

	a. Neben Vitriolöl.		CLEVE (2).
12 N	168	19,77	20,21
30 H	30	3,53	3,38
2 Pt	396	46,57	45,80
16 O	256	30,13	
$(HO)^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4,2H^2O$	850	100,00	

b. *Normales. Nitrate of nitrato-diplatindiammine.* CLEVE. — Man kocht Salz a in einer Platinschale mit Salpetersäure, verdünnt mit 1/2 Maß Wasser und gießt nach längerer Zeit die Säure von dem schweren Krystallpulver b ab. Letzteres wird neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet. — Verliert im Trockenschrank (bei 100°?) 7,00 Proc. H^2O (4 At. = 7,38). — Verliert beim Lösen in Wasser 2 At. Salpetersäure und wird zu a. CLEVE (*a. a. O.* 14).

	b. Neben Vitriolöl und Kali.		CLEVE (Mittel).
14 N	196	20,08	20,24
32 H	32	3,28	3,15
2 Pt	396	40,56	40,19
22 O	352	36,08	
$(NO^2)^2.O^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4,4H^2O$	976	100,00	

V''. *Salpetrig-salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Nitrite of nitrato-platinammine.* CLEVE. — Salpetrigs. Platosammoniumoxyd (III, 1135) entwickelt beim Kochen mit Salpetersäure rothe Dämpfe und scheidet beim Stehen der eingedampften Lösung an einem warmen Orte farblose quadratische Täfelchen ab. — Verliert neben Vitriolöl getrocknet bei 100° nicht an Gewicht. — Jodkalium fällt aus der wässrigen Lösung schwarzes Platinammoniumjodid (gef. 26,13 Proc. Pt; Rechn. 26,74). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 37). — b. *Nitrate of nitrito-platindiammine.* CLEVE. -- 1. Man leitet in wässriges schwefels. Platodiammoniumoxyd Untersalpetersäuredämpfe (aus Stärke und Salpetersäure bereitet), wobei b niederfällt. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 61). — 2. Man säuert salpeters. Platodiammoniumoxyd mit Salpetersäure stark an und leitet salpetrige Säure durch die Lösung, wobei sich ein schön blauer Niederschlag sofort abscheidet. Derselbe wird mit Salpetersäure gewaschen. HADOW (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 273). — Nach (1) schweres ultramarinblaues Krystallpulver, aus kleinen wohlausgebildeten Oktaedern bestehend. Zersetzt sich beim Erhitzen mit äußerster Heftigkeit. — Löst sich in kaltem Wasser unter Stickoxydentwicklung, wobei die Flüssigkeit grünlich wird. Beim Umkrystallisiren bildet sich das weiße Salz $(HO).NO^2.O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1142). CLEVE. — Nach (2) emailleblaue Dodekaeder, die sich unzersetzt bei 100° trocknen lassen, mit blauer Farbe und Geruch nach salpetriger Säure in kaltem Wasser leicht lösen. Die Lösung giebt bei gelindem Erwärmen salpetrige Säure ab und hält jetzt das ursprüngliche salpeters. Platodiammoniumoxyd [? S. M. J.] mit überschüssiger Salpetersäure. HADOW.

a. Neben Vitriolöl.			CLEVE (Mittel).	b. Neben Vitriolöl.			CLEVE.	HADOW.
6 N	84	18,76	18,44	12 N	112	23,35	22,59	24,3
6 H	6	1,34	1,46	12 H	12	2,49	2,58	
Pt	198	44,18	44,05	Pt	198	41,06	41,25	40,8
10 O	160	35,72		10 O	160	33,20		
	448	100,00			482	100,00		
$(NO^2)^2.O^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$				$(NO)^2.O^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$				

CLEVE's Salz b enthielt noch 1,45 Proc. SO^3 als unzersetztes schwefels. Salz. — HADOW bestimmte noch die durch Salz b absorbirbare Sauerstoffmenge zu 6,2 Proc. (Rechn. 6,6).

W''. *Salpetersaures und kohlensaures Platinoxyd-Ammoniak. Carbonate of carbonato-nitrato-platindiammine.* CLEVE. — Aus dem wässrigen Salz $HO.(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1142) fällt kohlens. Ammoniumoxyd einen voluminösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in zu Kugeln vereinigten feinen Prismen (Anal. a) oder auch in dünnen Schuppen (Anal. b) absetzt. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 63).

	Bei 100°.		CLEVE. a.	CLEVE. b.
10 N	140	16,75	17,18	17,89
24 H	24	2,87		3,82
2 Pt	396	47,36	46,70	48,79
3 C	36	4,31	3,77	3,70
15 O	240	28,81		
$(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.CO$ $CO.O^2$ $(NO^2).O.$ $[4NH^3,Pt].O^2.CO$	836	100,00		

Analyse b stimmt fast vollständig mit einer Formel, die zwischen dieser und $HO.(NO^2).O.[4NH^3, Pt].O^2.CO$ liegt. CLEVE. Obige Formel giebt CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 13).

X''. *Salpeters. und phosphorsaures Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Orthophosphorsaures. — Phosphato-nitrato-platindiammine.* CLEVE. — Man fällt das Salz $HO.(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ mit überschüssigem $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron. — Schneeweiße kleine schiefe Nadeln. — Schwärzt und zersetzt sich bei 140 bis 150°. Auch in höherer Hitze erfolgt keine Detonation. — Aeußerst schwer in Wasser löslich. Hält einen Theil des Stickstoffs als Salpetersäure. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 62). — b. *Pyrophosphorsaures. Pyrophosphate of hydroxylo-nitrato-platindiammine.* CLEVE. — Man versetzt eine heiße Lösung des unter a genannten salpeters. Salzes mit wässrigem pyrophosphors. Natron. Bei umgekehrtem Verfahren erhält man dünne rhombische, nicht näher untersuchte Tafeln. — Weiße salpetersäurehaltige Krystallwarzen. CLEVE (*a. a. O.* 70).

a. Neben Vitriolöl.			CLEVE.
5 N	70	15,88	16,34
14 H	14	3,17	3,33
Pt	198	44,88	44,84
P	31	7,03	7,24
8 O	128	29,04	
$NO^2.O.[4NH^3,Pt].O^3.PO,H^2O$	441	100,00	

b. Bei 100°.			CLEVE.
$N^{10}H^{28}O^{11}$	344	39,03	
2 Pt	396	44,88	44,53
P^2O^5	142	16,09	16,59
$(HO.[NO^2].O.[4NH^3,Pt])^2.O^4.P^2O^3,H^2O$	892	100,00	

Zwischen Fließpapier gepreßtes Salz b verliert bei 100° 1,5 Proc. an Gewicht. CLEVE.

Y''. *Salpeters. und schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak. Nitrate of sulphato-hydroxylo-platindiammine.* CLEVE. — Man versetzt das schwefels. Platinoxyd-Ammoniak c, α, $\beta\beta$ (III, 1103) mit genug salpeters. Baryt. Aus der heiß filtrirten farblosen Lösung scheiden sich beim Erkalten mikroskopische wohl ausgebildete Rhomboeder als weißes schweres Krystall-

pulver. — Die siedende Lösung in conc. Salpetersäure gegossen, scheidet das Salz unverändert ab (2. Anal.). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 6, 9).

		Lufttrocken oder bei 100°.		CLEVE.	
5 N		70	15,88	16,05	
Pt		198	44,88	44,62	44,31
SO^3		80	18,11	17,80	17,70
$H^{13}O^5$		93	21,13		
$\frac{HO}{SO^2.O^2}$.[4 NH^3, Pt].O.NO^2		441	100,00		

Z''. Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak. — *Nitrate of jodo-platindiammine.* CLEVE. — Man versetzt wässriges salpeters. Platodiammoniumoxyd (III, 1140) mit überschüssiger Jodtinctur.—Schwarzbraune Fällung, aus heißem Wasser in fast diamantglänzenden schwarzbraunen Schuppen und Blättern anschießend. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. Die Lösung ist dunkelbraun, in dickeren Schichten undurchsichtig. Beim Kochen verliert sie Jod. Beim Schütteln mit Quecksilber wird sie unter Abscheidung von Jodquecksilber farblos und setzt beim Verdunsten farblose Nadeln ab, wahrscheinlich von salpeters. Platodiammoniumoxyd. — Sehr überschüssiges Ammoniak macht die braune Lösung viel heller und schlägt mikroskopische Oktaeder der Verbindung von salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak und Platinamidür (III, 1147) nieder. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 89).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE.
6 N	84	13,05	12,53
12 H	12	1,86	2,19
Pt	198	30,74	30,61
2 J	254	39,43	39,29
6 O	96	14,92	
J^2.[4 NH^3, Pt].O^2.$(NO^2)^2$	644	100,00	

A'''. *Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak mit Platinjodürjodid-Ammoniak.* — *Nitrate of jodo-diplatindiammine.* CLEVE. — Wird die Verbindung von salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodidammoniak und Platinamidür (III, 1147) mit mäßig verdünnter Salpetersäure erwärmt, so wird sie ohne Gasentwicklung in ein orangerothes Pulver verwandelt: J^2.[6NH^3, Pt].O^2.$(NO^2)^2$,Pt$(NH^2)^2$,H^2O + N^2O^5 = J^2.[8 NH^3, Pt^2].O^4.$(NO^2)^4$. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung erhält man glänzende, hell orangerothe, schiefe kurze Prismen, die bei 100° 3 bis 4 At. Krystallwasser verlieren und beim Erhitzen unter Entwicklung von Joddämpfen schwach detoniren. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, schwer in kaltem mit intensiv gelber Farbe. — Salpeters. Silberoxyd fällt Jodsilber erst bei sehr langem Kochen träge und unvollständig. Das Filtrat liefert ein nicht näher untersuchtes jodhaltiges gelbweißes Salz, aus mikroskopischen Bündeln von Nadeln bestehend, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. — Jod wirkt nicht merklich, Brom sehr heftig. Es treibt Jod aus u. bildet wenigstens 3 Verbindungen, von welchen jedoch nur eine J.(NO^2).O.[3 NH^3,Pt].Br^2, (III, 1152) näher untersucht wurde. — Ammoniak fällt die hellgelbe Verbindung von salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak und Platinamidür (III, 1147). — Schwefelammonium fällt rothbraun flockig. Jodkalium scheidet

Diplatindiammoniumjodid ab, oxals. Ammoniumoxyd, $^2/_3$-gesättigt-phosphorsaures Natron oder Schwefelsäure geben gelbe Fällungen, in welchen $4NO^3$ durch $2C^2O^4$, oder $2PO^4H$, oder $2SO^4$ ersetzt sind. — Salzsäure fällt ohne Gasentwicklung schweres braunes krystallisches Salz $4NH^3,PtJCl^3$ (? III, 1133). — Metallisches Quecksilber wirkt höchst unbedeutend ein. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 7).

	Bei 100°.		Cleve (Mittel).
12 N	168	16,25	15,65
24 H	24	2,32	2,47
2 Pt	396	39,28	37,99
2 J	254	24,57	24,89
12 O	192	18,58	
$J^2.[8\,NH^3, Pt^2].O^4.(NO^2)^4$	1034	100,00	

B'''. *Salpetrig-salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak. Nitrate of nitrito-iodo-platindiammine.* Cleve. — Beim Erwärmen der Verbindung von Platinjodid-Ammoniak und Platinamidür (III, 1107) mit Salpetersäure, die mit 1 Maß Wasser verdünnt ist, erhält man unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen schließlich ein braunes Krystallpulver, aus heißem Wasser umzukrystallisiren. $[6NH^3,Pt].J^4,Pt\,(NH^2)^2, H^2O + 6\,H.O.NO^2 = 2\,(J.NO.O.[4\,NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2) + 3\,H^2O + J^2$. — Braune Krystalle, die unter dem Mikroskop als goldgelbe rechtwinklige Tafeln erscheinen. — Das Salz verliert nichts bei 100°, bei stärkerem Erhitzen verpufft es wie Schießpulver, unter Abgabe violetter Dämpfe. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. — Jodkalium fällt graphitähnliches Platindiammoniumjodid (gef. 25,22 Proc. Pt; Rechn. 25,56). — Die sehr intensiv braungelb gefärbte Lösung entfärbt übermangans. Kali; die braungelbe Farbe verschwindet vollständig beim Schütteln mit Quecksilber unter Abscheidung von Jodquecksilber. — Salpeters. Silberoxyd fällt erst beim Sieden langsam Jodsilber. Salzsäure fällt ein schweres braunes Pulver, Schwefelammonium braune Flocken. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 4).

			Cleve (Mittel).
7 N	98	17,41	17,06
12 H	12	2,13	2,21
Pt	198	35,16	34,47
J	127	22,56	22,56
8 O	128	22,74	
$J.(NO).O.[4\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$	563	100,00	

C'''. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodid-Ammoniak und Platinamidür. — Anhydride of bibasic nitrate of iodo-diplatindiammine.* Cleve. — 1. Man versetzt die kochende conc. Lösung der Verbindung von salpeters. Platindiammoniumoxyd und Platindiammoniumjodid (III, 1146) mit sehr überschüssigem Ammoniak, wobei die braune Lösung bedeutend heller wird und eine schwere braune oder gelbe krystallische Fällung von mikroskopischen Oktaedern abscheidet. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 90). — Die schwach gelbe, deutlich nach Jod riechende Mutterlauge setzt beim Ein-

dampfen zuerst glänzende, fast schwarze Doppelpyramiden ab, dann Platosammoniumjodid (gef. 41,12 Proc. Pt; Rechn. 40,74). Ein anderes Mal, als festes Salz $J^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ mit Ammoniak gekocht wurde, wurden ziemlich große umbrafarbene Krystallwarzen erhalten, aus dünnen braunen undeutlich begrenzten Blättern bestehend und, neben Schwefelsäure getrocknet, 36,56 Proc. Pt, 31,63 J, 13,84 N, 2,56 H haltend, folglich vielleicht $2 (J^2.[8NH^3, Pt^2].O^4.[NO^2]^4), [6NH^3,Pt].J^4, Pt(NH^2)^2, 6 H^2O$ (Rechn. 36,94; 31,62; 13,95; 2,55). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 6). — 2. Die gesättigte Lösung des salpeters. Diplatindiammoniumoxyds mit Diplatindiammoniumjodid wird beim Uebersättigen mit Ammoniak sofort entfärbt und scheidet dann dasselbe Salz ab. $J^2.[8 NH^3, Pt^2].O^4.(NO^2)^4 + 2 NH^3 + H^2O = 2NH^4.O.NO^2 + J^2.[6NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2, Pt(NH^2)^2, H^2O$. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 9). — Giebt mit Salpetersäure die Verbindung von salpeters. Diplatindiammoniumoxyd mit Diplatindiammoniumjodid (III, 1146). — Salpeters. Silberoxyd fällt beim Kochen langsam Jodsilber und bildet basisch-salpeters. Diplatindiammoniumoxyd (III, 1143). — Löst sich leicht in erwärmter wässriger schwefliger Säure. Aus der farblosen oder hellgelben Lösung krystallisiren beim Erkalten farrenkrautähnliche weiße Krystallaggregate, im Mittel 47,6 Proc. Pt, 6,09 S, 18,73 J, 13,74 N, 2,99 H haltend. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindunsten schweflige Säure und wenig gelbe Krystalle. Bei stärkerer Concentration gehen Joddämpfe weg und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 21).

	Neben Vitriolöl.		Cleve (Mittel). (1)	(2)
10 N	140	15,12	14,91	15,39
24 H	24	2,59	2,45	2,69
2 Pt	396	42,75	41,48	42,83
2 J	254	27,44	28,66	27,27
7 O	112	12,10		
$J^2.[6 NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2, Pt(NH^2)^2, H^2O$	936	100,00		

D'''. *Salpetrigsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak.* — a. *Nitrite of bromo-platinammine.* Cleve. — Bei Zusatz von Brom zu salpetrigs. Platosammoniumoxyd. Hellorangegelbe mikroskopische dicke rhombische Tafeln. — Sehr schwer in Wasser löslich. Giebt mit schwefligsaurem Natron weiße mikroskopische quadratische Tafeln, nach einer unvollständigen Analyse wahrscheinlich $Br.[2 NH^3, Pt].O.SO.O.Na$. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 39). — b. *Nitrite of bromo-nitrito-platinsemidiammine.* Cleve. — Wie a, aber aus salpetrigsaurem Platosemidiammoniumoxyd. Blomstrand (*Oefvers. af K. Vet. Ak. Forhandl.* 1869, 224). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 61). — Dunkelorangefarbene Nadeln, bei langsamer Krystallisation von mehreren mm Länge, Blomstrand, unter dem Mikroskop rhombische, 4-seitige Prismen, von Domaflächen beendigt. — Schwer in Wasser löslich mit gelber Farbe. — Beim Kochen mit schwefels. Silberoxyd wird nur ein Atom Brom als Bromsilber abgeschieden; die Lösung liefert beim Abdampfen gelbe Krystalle nebst überschüssigem schwefelsaurem Silberoxyd. Cleve.

	a. Bei 100°.		Cleve.
4 N	56	11,57	12,10
Pt	198	40,89	41,00
2 Br	160	33,06	33,09
H^6O^4	70	14,48	
$Br^2.[2NH^3, Pt].O^2.(NO)^2$	484	100,00	

	b. Bei 100°.		Cleve.
4 N	56	11,57	
Pt	198	40,89	41,03
2 Br	160	33,03	33,38
H^6O^4	70	14,48	
$Br^2.(NO).O.[2 NH^3, Pt].O.(NO)$	484	100,00	

E'''. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak.* — a. *Basisch.* — *α. Nitrate of bromo-hydroxylo-platinmonodiammine.* Cleve. — Aus Salz b, *α* und genug salpeters. Silberoxyd, um die Hälfte des Broms abzuscheiden. — Strohgelbe, unvollkommen ausgebildete, mikroskopische Schuppen, ohne Schwierigkeit in Wasser löslich. — Die kalte Lösung wird nicht sogleich durch salpeters. Silberoxyd gefällt; beim Kochen scheidet sich alles Brom als Bromsilber ab. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 68). — *β. Nitrate of hydroxylo-bromo-platindiammine.* Cleve. — Wie *α*, aber aus b, *β*. — Strohgelbes, glänzendes Krystallpulver. Es besteht aus mikroskopischen schiefen kurzen Prismen mit 2-flächiger Zuspitzung, gewöhnlich so platt, daß sie sechsseitigen Tafeln ähnlich sehen. — Verliert nichts bei 100°; in stärkerer Hitze detonirt es wie feuchtes Schießpulver. — Sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. — Die Lösung kann kurze Zeit mit salpeters. Silberoxyd gekocht werden, bei mehrstündigem Kochen setzt sie Bromsilber ab, jedoch ganz langsam. — Ueberschüssige Salzsäure bildet citrongelbes Salz $BrCl.[4\,NH^3, Pt].Cl^2$ (III, 1134), Salpetersäure Salz $Br.(NO^2).O.[4\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1150). — Ueberschüssige Oxalsäure bildet unter Kohlensäureentwicklung ein citrongelbes Krystallgemenge von mehreren Salzen; die Mutterlauge giebt, eingedampft und erkältet, indigoblaue sechsseitige Tafeln [wohl von salpetrig-salpeters. Platinoxyd-Ammoniak, b (III, 1144). S. M. J.]; die davon getrennte Mutterlauge liefert neben Vitriolöl ziemlich große, flache Prismen, wahrscheinlich von 1/3-gesättigt-oxalsaurem Platodiammoniumoxyd. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 103).

	α. Neben Vitriolöl.		Cleve.
$N^5H^{12}O^8$	210	43,04	
Pt	198	40,56	40,18
Br	80	16,40	16,07
$(HO)Br.[3NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2, H^2O$	488	100,00	

		β.		Cleve (Mittel).
6	N	84	17,25	16,78
13	H	13	2,67	2,76
	Pt	198	40,64	40,37
	Br	80	16,43	16,65
7	O	112	23,01	
$(HO)Br.[4\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$		487	100,00	

b. *Normales.* — *α. Nitrate of bromo-platinmonodiammine.* Cleve. — Wässriges salpeters. Platomonodiammoniumoxyd (III, 1139) wird auf Zusatz von Brom gelb und liefert beim Abdampfen goldgelbe kleine, undeutlich krystallisirte Schuppen, leicht in Wasser löslich. — Das Salz verliert beim Kochen mit salpeters. Silberoxyd alles Brom als Bromsilber und wird zu basisch-salpeters. Platinmonodiammoniumoxyd (III, 1142). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 68). — *β. Nitrate of bromo-platindiammine.* — Man tropft allmählich Brom in die conc. Lösung von salpeters. Platodiammoniumoxyd (III, 1140) und verjagt überschüssiges Brom durch Kochen. Scheidet sich gewöhnlich erst nach einigen Secunden ab. — Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung erhält man Schuppen oder Blätter, dem Jodblei ähnlich, aus fast tafligen, schiefen 4-seitigen Prismen, durch Domaflächen begrenzt, bestehend, anscheinend von der Form des Gros'schen Salzes, $Cl^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154). — Läßt sich unzersetzt auf 180° erhitzen, wird zwischen 180° und 185° zersetzt unter Entwicklung brauner Bromdämpfe. — Ziemlich leicht in heißem, bedeutend schwieriger in kaltem Wasser löslich, mit intensiv gelber Farbe. — Kali färbt in der Kälte orangeroth, aber entwickelt kein Ammoniak; in der Hitze löst es mit

schwach gelber Farbe unter Ammoniakentwicklung. — Versetzt man die kalte Lösung mit überschüssigem Ammoniak und läßt freiwillig verdunsten, so bildet sich ein hell strohgelbes, amorphes voluminöses Pulver, fast unlöslich in Wasser und kohlensäurehaltig. Bei 100° hält es 41,93 Proc. Pt, 16,46 Br, 16,18 N, 3,32 H und ist daher vielleicht $3\,(HO)Br.[4\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$, $(HO)Br.[4NH^3, Pt].O^2.CO$ (Rechn. 42,03; 16,98; 16,35; 2,76). Vergleiche die entsprechende Chlorverbindung. — Die heiß gesättigte Lösung von β, mit Ammoniak versetzt und eingedampft, liefert ein gelbweißes, undeutlich krystallisches Pulver, leicht in heißem Wasser löslich, schon in der Kälte durch salpeters. Silberoxyd fällbar, und 38,96 Proc. Pt, 27,68 Br 14,67 N, 2,70 H haltend, daher vielleicht $(HO)Br.[4\,NH^3, Pt]^{.Br}_{.O.(NO^2)}$ (Rechn. 39,21; 31,68; 13,86; 2,57). — Kohlens. Alkalien geben mit Salz β verschiedene bromärmere Producte, theils ohne, theils mit Salpetersäuregehalt. — Salmiak fällt orangerothes Bromochlorid (III, 1134), Bromammonium rothes Bromid; $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron fällt Salz $Br.[4\,NH^3, Pt].O^3.PO, 2\,H^2O$ (III, 1111). — Ferrocyankalium färbt intensiv roth und scheidet nach einiger Zeit violette, mikroskopische Oktaeder ab. Salpeters. Silberoxyd trübt in der Kälte schwach; beim Kochen scheidet es viel Bromsilber ab; die heiß filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Salz a, β, welches erst bei sehr langem Kochen mit salpeters. Silberoxyd zersetzt wird. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 86).

α.			CLEVE.
$N^5H^{11}O^7$	193	35,04	
Pt	198	35,92	36,16
2 Br	160	29,04	28,65
$Br^2.[3\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2, H^2O$	551	100,00	

β.			CLEVE.
6 N	84	15,28	15,45
12 H	12	2,18	2,42
Pt	196	35,99	35,32
2 Br	160	29,09	29,64
6 O	96	17,46	
$Br^2.[4\,NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$	550	100,00	

γ. *Nitrate of nitrato-bromo-platindiammine.* CLEVE. — Man gießt die siedend gesättigte Lösung von a, β in überschüssige conc. Salpetersäure, preßt das sich abscheidende Salz zwischen Papier und trocknet neben Natronhydrat, dann bei 100°. — Schweres, intensiv citrongelbes Krystallpulver, gebildet aus schiefen rhombischen Prismen, von Domaflächen beendigt. — Verliert in Wasser Salpetersäure und wird zu a, β. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 71).

	Bei 100°.		CLEVE.
7 N	98	18,43	18,61
12 H	12	2,26	2,31
Pt	198	37,21	36,97
Br	80	15,05	15,33
8 O	144	27,05	
$Br.(NO^2).O.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$	532	100,00	

F‴. *Salpetersaures Platinoxyduloxyd-Ammoniak mit Platinbromürbromid-Ammoniak.* *Nitrate of bromo-diplatindiammine.* CLEVE. — Das heiße wässrige Salz $(HO)^2.[8\,NH^3, Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ (III, 1143) wird bei vorsichtigem Eintropfen von Brom unter heftiger Gasentwicklung pomeranzengelb. Nach dem Eindampfen erscheinen hellgelbe kurze stark glänzende platte Krystalle, die durch Umkrystallisiren zu reinigen sind, wobei sehr wenig rothbraune Krystalle zurückbleiben. Die ursprüngliche Mutterlauge ist rothgelb, riecht stark nach Brom und läßt beim Verdunsten einen nicht krystallisationsfähigen rothgelben Theer, der stark zu Thränen reizt. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. — Die Lösung wird in der Kälte nicht durch

Silbersalze gefällt, Schwefelammonium fällt braune Flocken, Salzsäure fällt Diplatindiammoniumbromochlorid (III, 1135); sehr überschüssige Salpetersäure glänzende Schuppen der unveränderten Verbindung (Anal. 2); Oxalsäure feine weiße Prismen des sauren (bromhaltigen) oxals. Salzes; oxals. Ammoniumoxyd eine amorphe Gallerte; Schwefelsäure amorphes Salz $Br^2.[8NH^3,Pt].O^4.(SO^2)^2,2H^2O$ (III, 1113); $^2/_3$-gesättigt-phosphorsaures Natron fällt weiß, amorph, normales chroms. Kali gelb, amorph. — Ueberschüssiges Ammoniak liefert die folgende Verbindung. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 17).

	Neben Vitriolöl oder bei 100°.		CLEVE. (1)	(2)
12 N	168	17,22	17,10	17,50
28 H	28	2,87	2,92	2,84
2 Pt	396	40,56	40,75	40,87
2 Br	160	16,40	16,71	16,60
14 O	224	22,95		
$Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4,2H^2O$	976	100,00		

G‴. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak und Platinamidür. Anhydride of bibasic nitrate of bromo-diplatindiammine.* CLEVE. — Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der heißen conc. Lösung des vorhergehenden Salzes langsam schwere, hellgelbe, mikroskopische Körner, zwischen Papier zu pressen und neben Vitriolöl zu trocknen. $Br^2.[8NH^3,Pt^2].O^4.(NO^2)^4 + 2NH^3 = Br^2.[6NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,Pt(NH^2)^2 + 2NH^4.O.NO^2$. — Löst sich in verdünnter Salpetersäure, wahrscheinlich unter Rückbildung der vorhergehenden Verbindung. CLEVE (*a. a. O.* 19).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE.
10 N	140	17,20	16,99
22 H	22	2,70	2,56
2 Pt	396	48,64	48,42
2 Br	160	19,67	19,75
6 O	96	11,79	
$Br^2.[6NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,Pt(NH^2)^2$	814	100,00	

H‴. *Kohlens. und salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak. Platindiammoniumsalz.* — Man versetzt die kochende Lösung des Salzes $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ mit kohlens. Natron, bis der sich anfangs lösende Niederschlag constant wird, filtrirt die heiße gelbe Flüssigkeit und läßt erkalten. — Eigelbe, zusammengeballte, mikroskopische Nadeln. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 97).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE (Mittel).
20 N	280	14,20	13,65
48 H	48	2,43	2,74
4 Pt	792	40,15	40,70
6 Br	480	24,34	24,56
15 O	240	12,18	
3 CO^2	132	6,70	5,33
$Br.[4NH^3,Pt].O^2.CO$ / $CO.O^2.[4NH^3,Pt].O^2.CO$ (Br.), $2Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	1972	100,00	

Beide Glieder des Doppelsalzes sind für sich bekannt (III, 1111 u. 1150).

J'''. *Schwefels. und salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinbromid-Ammoniak.* *Sulphate of nitrato-bromo-platindiammine.* Cleve. — Man reibt Salz $(HO)Br.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1149) mit conc. Schwefelsäure zusammen, wobei sich Salpetersäuredämpfe entwickeln. Die klare gelbe Lösung scheidet nach dem Verdünnen mit Wasser allmählich kleine gelbe Krystalle ab. Es sind dünne platte Prismen, von Domaflächen beendigt, oder dünne rhombische Tafeln. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 76).

	Bei 100°.		Cleve (Mittel).
5 N	70	13,42	12,82
14 H	14	2,68	
Pt	198	37,93	37,48
Br	80	15,33	15,32
SO^3	80	15,33	16,52
5 O	80	15,33	
$Br.(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	522	100,00	

K'''. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinjodobromid-Ammoniak.* *Bromide of iodo-nitrato-platinmonodiammine?* Cleve. — Bei allmählichem Eintröpfeln von Brom in heißes wässriges Salz $J^2.[8NH^3, Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ tritt heftige Reaction ein, Joddämpfe entweichen, und die rothe, stark nach Brom riechende Flüssigkeit läßt fast unlösliche, weißgelbe Nadeln fallen. — Die Mutterlauge hält wenigstens zwei Salze, gelbe, neben Vitriolöl Brom verlierende Krystalle, und rothe Prismen. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, No. 7, 9).

	Neben Vitriolöl.		Cleve (Mittel).
4 N	56	9,32	9,57
12 H	12	2,00	2,13
Pt	198	32,93	32,66
J	127	21,14	21,24
2 Br	160	26,63	25,58
3 O	48	7,98	
$J.(NO^2).O.[3NH^3,Pt].Br^2$	601	100,00	

L'''. *Salpetrigsaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak.* — a. *Basisches.* *Nitrite of chloro-hydroxylo-nitrito-platinsemidiammine.* Cleve. — Beim Kochen von b, *β* mit Wasser und salpeters. Silberoxyd. Die heiß filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten lange sehr flache 4-seitige blaßgelbe Prismen ab, leicht in heißem Wasser löslich. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, No. 9, 62).

	a.		Cleve.
$N^4H^7O^5$	143	38,00	
Pt	198	52,58	52,40
Cl	35,5	9,42	9,44
$(HO).Cl.(NO).O.[2NH^3,Pt].O.(NO)$	376,5	100,00	

b. *Normales.* — *α.* *Nitrite of chloro-platinammine.* Cleve. — Wird conc. wässriges salpetrig-salpeters. Platinammoniumoxyd (III, 1144) mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, so fallen bald kleine farblose glänzende rhombische Schuppen nieder, leicht in heißem, schwierig in kaltem Wasser löslich. — Die Lösung wird durch Silbersalze nicht gefällt. Cleve (*a. a. O.* 38). — *β.* *Nitrite of chloro-nitrito-platinsemidiammine.* Cleve. — Beim

Behandeln von salpetrigs. Platosemidiammoniumoxyd (III, 1136) mit Chlor. Blomstrand (*Oefvers. of K. Vet. Akad. Förh.* 1869, 224). — Hellstrohgelbe, kurze, Blomstrand, spröde Nadeln, in Wasser löslich. — Silbersalze trennen nur das eine Chloratom, salpeters. Silberoxyd liefert so Salz a. — Beim Kochen von b, β mit 2 At. salpetrigs. Silberoxyd wird nur 1 At. Chlorsilber abgeschieden, salpetrige Säure entweicht, und die hellgelbe Lösung scheidet kleine strohgelbe Körner oder Nadeln ab, welche Silber, Platin und Chlor halten, aber nicht näher untersucht sind. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 61).

		b, α. Bei 100°.	Cleve.
$N^4H^6O^4$	126	31,92	
Pt	198	50,12	49,59
Cl	71	17,96	16,16
$Cl^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$	395	100,00	

		b, β. Bei 100°.	Cleve.
$N^4H^6O^4$	126	31,92	
Pt	198	50,12	49,46
2 Cl	71	17,96	18,12
$Cl^2.(NO).O.[2NH^3,Pt].O.(NO)$	395	100,00	

In b, α vermuthet Cleve die Gegenwart von etwas Salz $Cl.(NO^2).O.[2NH^3, Pt].O^2.(NO)^2$ (III, 1154).

γ. *Nitrito-chloride of chloro-platinammine.* Cleve. — Man vermischt wässriges Kaliumplatinchlorür mit salpetrig-salpeters. Platinammoniumoxyd. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird beim Erhitzen bald gelb und scheidet mikroskopische, hell orangefarbene, dicke rhombische Tafeln ab. $(NO^2)^2.O^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2 + 2KCl,PtCl^2 = 2K.O.NO^2 + Cl.Pt.O.NO + Cl^2.[2NH^3, Pt].O.(NO).Cl$. Cleve (*a. a. O.* 39).

		γ. Bei 100°.	Cleve.
3 N	42	10,88	10,52
Pt	198	51,26	51,38
3 Cl	106,5	27,56	27,56
H^6O^2	38	10,30	
$Cl^2.[2NH^3,Pt].O.(NO).Cl$	384,5	100,00	

δ. $Cl^2.[4NH^3,Pt].O.(NO).Cl$? — Man leitet salpetrige Säure in eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von Platodiammoniumchlorid, läßt den grünen Niederschlag auf Asbest abtropfen, wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure und trocknet bei 100°. — Löst sich in Wasser schwieriger als salpetrig-salpeters. Platinoxyd-Ammoniak b (III, 1144). Die grüne Lösung riecht stark nach salpetriger Säure und läßt davon beim Erhitzen entweichen, wo alsdann eine stark saure Lösung des ursprünglichen Platodiammoniumsalzes bleibt. [? S. M. J.]. Gef. 48,8 Proc. Pt, 26,07 Cl (Rechn. 47,3 u. 25,4). Außerdem wurde der absorbirbare Sauerstoff zu 7,51 Proc. bestimmt [was nicht mit obiger Formel stimmt, wohl aber mit Hadow's: 2 ($[4NH^3, Pt]Cl^2$), N^2O^3, 2HCl (Rechn. 7,78), die jedoch ziemlich unwahrscheinlich ist. S. M. J.]. Hadow (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 274).

Das Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) liefert bei Einwirkung rauchender Salpetersäure nach dem Eindampfen zur Trockne und Lösen des Rückstandes in siedendem Wasser gelbe Prismen, aus Wasser mit 1/8 Schwefel- oder Salzsäure umzukrystallisiren. — 100 Th. der bei 18° gesättigten wässrigen Lösung halten 1,8, 100 Th. der siedend gesättigten 6 Th. Salz. Absoluter Weingeist oder Aether löst nicht. — Die Krystalle werden bei 130° undurchsichtig, bei 200° unter Umherschleudern zersetzt. — Kochende conc. Salpeter-, Salz- oder Oxalsäure zersetzen nicht, conc. Schwefelsäure erst bei starkem Erhitzen unter Chlorwasserstoffentwicklung. — Kali entwickelt erst in der Hitze Ammoniak und bildet einen gelben Körper. Ammoniak löst in der Kälte, leichter beim Erwärmen. — Salpeters. Silberoxyd fällt nur einen Theil des Chlors, oxals. Ammoniumoxyd und schwefels. Natron fällen nicht. — Das Salz hat die Zusammensetzung $Pt^2N^6H^{12}Cl^6O^5$. Peyrone (*Cimento* 2, 387; *J. B.*

1855, 421). Vielleicht eine Platinsemidiammoniumverbindung $Cl^2.(NO^2).O.[2NH^3, Pt].Cl$, welche Formel $^1/_2$ At. Sauerstoff mehr oder $Cl^2.(NO).O.[2NH^3, Pt].Cl$, was $^1/_2$ At. Sauerstoff weniger als PEYRONE's Formel verlangt. S. M. J.

M'''. *Salpetrig-salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak. Nitrite of chloro-nitrato-platinammine.* CLEVE. — Etwas Salzsäure fällt aus der sehr conc. Lösung des Platinammoniumsalzes $(NO^2)^2.O^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$ (III, 1144, V'', a) kleine farblose rhombische Schuppen, leicht in Wasser löslich. CLEVE (*Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 37).

	Bei 100⁰.		CLEVE.
$N^5H^6O^7$	188	44,60	
Pt	198	46,98	47,42
Cl	35,5	8,42	8,63
$Cl.(NO^2).O.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$	421,5	100,00	

N'''. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak. Platindiammoniumsalze.* — a. *Basisch.* RAEWSKY's *salpetersaures Salz. Nitrate of hydroxylo-chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. Man kocht MAGNUS' Salz (III, 1124) mit überschüssiger Salpetersäure, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, läßt etwas erkalten, trennt das abgeschiedene weiße körnige Salz von der Mutterlauge, löst es in siedendem Wasser und läßt die Lösung im Vacuum neben Vitriolöl verdunsten. Nach 4-maligem Umkrystallisiren erhält man dünne weiße glänzende Blätter oder Schuppen. RAEWSKY. Vergl. b (1). — 2. Man kocht das Platindiammoniumsalz $Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2$ (III, 1121) mit salpeters. Silberoxyd, filtrirt heiß und erhält beim Umkrystallisiren des beim Erkalten anschießenden Salzes aus heißem Wasser kleine glänzende harte rhombische Tafeln. Bei zu wenig Silbersalz entsteht b. GERHARDT. — 3. Man kocht b mit reichlich 1 At. salpeters. Silberoxyd (und etwas Salpetersäure, HADOW), filtrirt heiß und krystallisirt das sich beim Erkalten absetzende sandige Pulver aus heißem Wasser um, wobei mikroskopische kurze schiefe 6-seitige Tafeln erhalten werden. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 101). — Nach dem Trocknen bei 120⁰ verliert es beim Erhitzen Wasser unter schwacher Verpuffung, während Salmiak sublimirt und Platin zurückbleibt. RAEWSKY. — Löst sich träge in kaltem, leichter in heißem Wasser. CLEVE. — Salpetersaures Silberoxyd trübt die Lösung in der Kälte nicht, RAEWSKY, selbst nicht bei kürzerem Kochen. Bei 10-stündigem Kochen schieden sich nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber ab. CLEVE. — Kali färbt erst beim Kochen gelb und entwickelt Ammoniak; kohlens. Alkalien fällen weiß, krystallisch. RAEWSKY. — Kohlens. Ammoniumoxyd fällt weiß; beim Kochen bildet es das Platindiammoniumsalz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CO, H^2O$ (III, 1128). CLEVE. Kohlens. Natron fällt weiß, käsig. GERHARDT. — Salzsäure fällt weißes, RAEWSKY, krystallisches Platindiammoniumchlorid. GERHARDT. Ueberschüssiger Salmiak bildet das Salz $(HO)Cl.[4NH^3, Pt].Cl^2$ (III, 1120). CLEVE. HADOW. — Ueberschüssige conc. Salpetersäure liefert Salz d. CLEVE. — $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron fällt kleine glänzende Nadeln, RAEWSKY; es scheidet erst beim Reiben Krystallflocken ab, die sich wie phosphors. Magnesia-Ammoniumoxyd an die Gefäßwandungen anhängen. — Schwefels. Natron bildet erst nach einiger Zeit

einige krystallische Flocken. GERHARDT. — Schwefelsäure, Essig-, Wein- oder Bernsteinsäure für sich oder als Alkalisalze sind ohne fällende Wirkung. RAEWSKY. — Oxals. Ammoniumoxyd fällt weißes, RAEWSKY, krystallisches Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.C^2O^2$, CLEVE; chroms. Kali gelbes, RAEWSKY, entsprechendes chroms. Salz; dichroms. Kali ein orangegelbes Pulver. — Kaliumplatinchlorür giebt einen grünen Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine Nadeln und gelbe Reguläroktaeder erkennen läßt. Beim Kochen mit der Mutterlauge bleibt grünes MAGNUS' Salz (III, 1124) (gef. 64,94 Proc. Pt; 23,04 Cl; Rechn. 65,35 u. 23,42), während das heiße Filtrat beim Erkalten Kaliumplatinchlorid abscheidet. $2([HO]Cl.[4NH^3,Pt].O^2.[NO^2]^2) + 4(2KCl,PtCl^2) = 2KCl,PtCl^4 + [4NH^3,Pt].Cl^2, PtCl^2 + PtOCl^2 + 2KCl + 4K.O.NO^2 + H^2O$. Gleichzeitig bildet sich ein braunes Krystallpulver in geringer Menge. CLEVE. — Verdünnte, mit Salpetersäure stark angesäuerte Platinchlorürlösung erzeugt mit wässrigem Salz a eine schön kupferfarbene moosartige Masse, dem Kaliumplatincyanürcyanid sehr ähnlich. Vergl. III, 1157. HADOW.

			RAEWSKY (1)	GERHARDT.		
	Bei 120°.		(Mittel).	(1)	(2)	CLEVE (3).
6 N	84	18,98	19,78		18,92	17,99
13 H	13	2,93	2,74		2,94	3,05
Pt	198	44,75	43,90	44,67	44,67	44,57
Cl	35,5	8,02	7,83	8,00	8,24	7,93
7 O	112	25,32				
$(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	442,5	100,00				

RAEWSKY's Formel hält 1 At. Wasserstoff weniger, $^1/_2$ At. Sauerstoff mehr. GERHARDT's erste Analyse war mit einem von RAEWSKY selbst dargestellten Salze ausgeführt.

b. GROS' *salpeters. Salz. Nitrate of chloro-platindiammine.* CLEVE. — 1. MAGNUS' Salz (III, 1124), mit (wenig, RAEWSKY) Salpetersäure erwärmt, bräunt sich zuerst und verwandelt sich (unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung einer smaragdgrünen Flüssigkeit, CLEVE) in ein weißes Krystallmehl, aus heißem Wasser (mehrmals, CLEVE) umzukrystallisiren. GROS. Gleichzeitig scheidet sich Platin ab, GROS, nach RAEWSKY jedoch nur, wenn MAGNUS' Salz zuvor auf 200 bis 220° erhitzt worden war, wobei eine geringe Zersetzung eintritt. In diesem Fall läßt Salpetersäure wenig Platin ungelöst. (30 mg auf 30 g von MAGNUS' Salz). RAEWSKY. Bei zu langem Kochen färbt sich die Salpetersäure gelb durch etwas gebildeten Platinsalmiak, der wegen viel geringerer Löslichkeit leicht von b zu trennen ist. Andere Nebenproducte werden nicht erhalten. GROS. So wird dieses Salz b nur sehr schwierig rein erhalten. CLEVE. Gegen RAEWSKY bemerkt PEYRONE (*Cimento* 2, 387; *J. B.* 1855, 421), daß man bei Einwirkung sehr verschiedener Menge rauchender Salpetersäure auf MAGNUS' Salz bei 100° immer dieses Salz b erhält. — 2. Man leitet einen raschen Chlorstrom in die heiße conc. Lösung von salpeters. Platodiammoniumoxyd (III, 1140), welche das Chlor völlig absorbirt und nach einiger Zeit eine borsäureähnliche Krystallisation von farblosen oder schwach gelblichen Blättern absetzt, aus heißem Wasser umzukrystallisiren. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 77). — 3. Man gießt heißes wässriges Platodiammoniumchlorid (III, 1117) in mäßig conc. Salpetersäure. Hierbei entwickeln sich rothe Dämpfe, ein dicker Brei von b scheidet sich ab, der in der Säure fast unlöslich ist. Man trocknet das abgetropfte Salz bei etwa 140° und krystallisirt aus Wasser um. HADOW. Vergl. salpeters. Platodiammoniumoxyd (III, 1140). — 4. Aus der

Mutterlauge von a, Darst. (1), scheidet sich schwierig ein in sehr kleinen glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, RAEWSKY, nach GERHARDT mit b identisch. — Farblose oder blaßgelbe, glänzende gedrückte (fast taflige, CLEVE) Säulen, GROS, von Domaflächen beendigt. CLEVE. — (4) verknistert beim Erhitzen, giebt Salmiak und Wasser aus und läßt Platin. RAEWSKY. — Entwickelt mit Kalkhydrat sehr wenig, mit kalter Kalilauge mehr, mit kochender unter Auflösung reichlich Ammoniak. GROS. (4) verändert sich nicht mit kaltem Kali, beim Erwärmen wird es gelb, der entstehende Niederschlag löst sich beim Kochen unter reichlicher Ammoniakentwicklung. RAEWSKY. Kocht man mit Kali, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, Stickstoff, Wasserstoff, Platin und Sauerstoff, aber kein Chlor haltend, bei 120° weißgrau werdend, bei 250° unter reichlicher Gasentwicklung verpuffend, in Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure, nicht in Wasser oder Ammoniak löslich. GROS. — Ueberschüssiges Ammoniak färbt die Lösung hellgelb. Beim Verdunsten bei Luftzutritt bilden sich weiße, am Glase stark haftende, kaum krystallische Krusten, welche selbst in heißem Wasser schwer löslich sind, beim Erhitzen gelb werden, dann wie Schießpulver verpuffen und sich in Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung auflösen. Dieser Körper hält 46,25 Proc. Pt, 8,35 Cl, 3,53 H, ist daher vielleicht $3(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2,(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CO$ (Rechn. 46,41; 8,32; 3,05). Jedenfalls zeigt dies Verhalten, daß die beiden Chloratome des Salzes b ungleich stark gebunden sind. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 78). — Kohlens. Alkalien fällen weiße Flocken, nach dem Waschen und Trocknen unter Aufbrausen in Säure löslich. GROS. Kohlens. Natron in großem Ueberschuß fällt das basische Salz $(HO)Cl.[4NH^3, Pt].O^2.CO, H^2O$ (III, 1128); kohlens. Ammoniumoxyd giebt je nach der Menge und Temperatur wechselnde Producte. S. kohlen-salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak (III, 1158). CLEVE. — Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung erst nach längerer Zeit etwas Schwefel, durch beigemischtes Platin bräunlichgelb gefärbt, doch läßt sich so höchstens $^1/_2$ Proc. Platin fällen. GROS. — Gesättigte wässrige schweflige Säure liefert saures schwefligs. Platodiammoniumoxyd O, b, β (III, 1097). CLEVE. — Mit salpetersaurem Silberoxyd trübt sich die Lösung erst nach einiger Zeit weißlich; beim Erwärmen nimmt der Niederschlag zu, aber sein Ansehen ist von dem des Chlorsilbers verschieden. GROS. (4) trübt sich mit salpeters. Silberoxyd nicht in der Kälte. RAEWSKY. Salpeters. Silberoxyd trübt weder das nach (1) noch das nach (2) dargestellte Salz. Bei kürzerem Kochen scheidet sich aus beiden der halbe Chlorgehalt als Chlorsilber, und man erhält neben freier Salpetersäure Salz a (gef. in dem aus (2) dargestellten: 44,28 Proc. Pt, 9,34 Cl; Rechn. 44,75; 8,02. Vergl. a). Bei mehrtägigem Kochen wird mehr Chlorsilber abgeschieden, vielleicht kann so der ganze Chlorgehalt gefällt werden. CLEVE. — Schwefels. Natron giebt GROS' schwefels. Salz D'', a,β (III, 1130). Vergl. a. HADOW. Chroms. und dichroms. Kali fällen gelbe chlorhaltige chroms. Salze; $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron fällt Salz $Cl.[4NH^3, Pt].O^3.PO, 2H^2O$ (III, 1128); Wasserstoffplatinchlorid Salz $Cl^2.[4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^4$ (III, 1125, WW), Platinchlorür braunes Salz $Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^2$ (III, 1125, VV). CLEVE.

			Gros (1).	Cleve. (1)	Cleve. (2)	Raewsky (4) (Mittel).
6 N	84	18,23				17,90
12 H	12	2,60	2,77			2.47
Pt	198	42,97	42,35	41,80	42,81	42,10
2 Cl	71	15,37	15,49	14,92	15,55	14,59
6 O	96	20,83				
$Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	461	100,00				

Raewsky's Formel hält 1 At. Sauerstoff mehr.

c. *Chloride of nitrato-platindiammine.* Cleve. — In der heißen gesättigten Lösung des Salzes T'', d, β: $(HO).(NO^2).O.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1142) erzeugt conc. Salzsäure sogleich eine weiße Fällung, die, aus heißem Wasser umkrystallisirt, ziemlich große schwere, wohl ausgebildete Krystalle, anscheinend spitze Rhomboeder liefert. Von anderen mikrokrystallischen Producten, die vielleicht von nicht genug gereinigtem Ausgangsmaterial herrühren, durch Auslesen und Umkrystallisiren zu reinigen. — Verliert bei 100° 3,52 Proc. Wasser (Rechn. 3,76). — Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. — Salpeters. Silberoxyd fällt schon in der Kälte alles Chlor als Chlorsilber (gef. 14,74, Rechn. 14,81 Proc. Cl). — Salmiak fällt nicht, chromsaures Kali fällt citrongelbes Salz $(NO^2)^2.O^2.[4NH^3, Pt].O^2.CrO^2$. — Die conc. Lösung bildet mit conc. Wasserstoffplatinchlorid das Salz $(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2, PtCl^4,2H^2O$ (III, 1158). Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 82).

	Zwischen Papier gepreßt.		Cleve (Mittel).
6 N	84	17,54	17,23
12 H	12	2,50	
Pt	198	41,34	41,53
2 Cl	71	14,81	15,19
6 O	96	20,05	
H^2O	18	3,76	3,52
$(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,H^2O$	479	100,00	

Mit b isomer, außer im Wassergehalt. Cleve.

d. *Nitrate of nitrato-chloro-platindiammine.* Cleve. — Gießt man die kochende conc. Lösung von a in überschüssige conc. Salpetersäure, so setzt sich sogleich schweres krystallisches Salz d ab, zwischen Papier zu pressen und neben Natronhydrat zu trocknen. — Mikroskopische rhombische Prismen, von Domaflächen begrenzt. — Neben Natronhydrat getrocknet, verliert es nichts bei 120°. — Wird durch Wasser unter Bildung von a zersetzt. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 70).

	Bei 120°.		Cleve.
7 N	98	20,11	19,22
12 H	12	2,46	2,67
Pt	198	40,60	40,66
C	35,5	7,28	7,18
9 O	144	29,55	
$Cl.(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	487,5	100,00	

O'''. *Platinchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür, und salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak.* $5([4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^2), 2(Cl^2.[2NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2)$? — 1. Man versetzt die Lösung von Raewsky's salpetersaurem Salz

(III, 1154) mit einer verdünnten, mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung von Platinchlorür. — 2. Man behandelt MAGNUS' Salz (III, 1124) mehrere Stunden mit der stark verdünnten und stark salpeters. Lösung von RAEWSKY's salpeters. Salz, wobei ersteres unter bedeutender Volumvergrößerung schön kupferfarben wird. Gleichzeitig bilden sich salpeters. Platodiammoniumoxyd und das Platindiammoniumsalz $Cl^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1155); letzteres läßt sich durch schwefelsaures Natron (III, 1130), ersteres durch salpetrige Säure nachweisen: $6([4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^2) + 2([HO]Cl.[4NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2) + 4H.O.NO^2 = 5([4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^2), 2(Cl^2.[2NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2) + Cl^2.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2 + [4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2 + 2H^2O + H^2$. [Weil HADOW in der Formel von RAEWSKY's salpeters. Salz 1 Wasserstoffatom zu wenig annimmt, übersieht Er, daß hier Wasserstoff disponibel oder frei werden muß. S. M. J.]. — Prachtvoll kupferfarbene moosartige Masse, dem Kaliumplatincyanürcyanid sehr ähnlich. — Hält nach (1) 62 bis 56 Proc. Pt (Rechn. 60,9) und gleiche At. Pt und Cl; das nach (2) dargestellte Salz hält 59,2 Proc. Pt. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in MAGNUS' Salz und in gleiche At. salpeters. Platodiammoniumoxyd und Platinchlorid: $5([4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^2), 2(Cl^2.[2NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2) = 4([4NH^3, Pt].Cl^2, PtCl^2) + 2([4NH^3, Pt].O^2.[NO^2]^2) + 2PtCl^4$. Das so abgeschiedene MAGNUS' Salz hält 40 von dem 60,9 Proc. Pt des Salzes. HADOW (*Chem. Soc. J.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 274). Es fragt sich, in welcher Form das Platinchlorid bei der Zersetzung auftritt, und ob überhaupt salpeters. Platodiammoniumoxyd und Platinchlorid neben einander in Lösung sein können. S. M. J.

P'''. *Salpeters. Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak und Platinchlorid.* *Chloroplatinate of nitrato-platindiammine.* CLEVE. — Die heiße conc. Lösung der vorhergehenden Verbindung N''', c scheidet bei Zusatz von conc., möglichst säurefreier Wasserstoffplatinchloridlösung nach dem Erkalten schwere citrongelbe kleine, aber sehr wohl ausgebildete rhombische Tafeln ab, die bei 100° 4,18 (Rechn. 4,30) Proc. Wasser verlieren. CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 85).

	Zwischen Papier gepreßt.		CLEVE (Mittel).
6 N	84	10,04	10,08
2 Pt	396	47,31	47,67
6 Cl	213	25,43	25,55
$H^{12}O^6$	108	12,92	
2 H^2O	36	4,30	4,18
$(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,PtCl^4,2H^2O$	837	100.00	

Q'''. *Kohlens. und salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak.* *Carbonate of carbonato - chloro - platindiammine with nitrate of chloro-platindiammine.* CLEVE. — Tropft man zu kochendem wässrigem kohlens. Ammoniumoxyd die Lösung von GROS' salpeters. Salz (III, 1155), so entstehen voluminöse mikroskopische Schuppen, die von der noch heißen Mutterlauge abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die Mutterlauge setzt beim Erkalten cholesterinähnliche Schuppen eines anderen, nicht näher untersuchten kohlens. Salzes ab. — Neben Vitriolöl getrocknet, weißes lockeres Pulver. — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne sehr merkbare Detonation. Mäßig conc. Salpetersäure löst leicht unter Kohlensäureentwicklung; unmittelbar nach der Lösung scheidet sich weißes pulvriges Salz $Cl.(NO^2).O.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (gef. 39,83 Proc. Pt und 7,38 Cl; Rechn. 40,60 u. 7,28) ab; die Mutterlauge hiervon liefert beim Erkalten ziemlich viel von GROS' salpeters. Salz (III, 1155). CLEVE (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 96).

	Neben Vitriolöl.		Cleve (Mittel).
14 N	196	15,77	15,60
36 H	36	2,90	3,36
3 Pt	594	47,74	46,36
4 Cl	142	11,40	11,67
3 CO^2	132	10,61	11,50
9 O	144	11,58	
$CO.O^2.\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CO}{Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CO}, Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$	1244	100,00	

R'''. *Schwefels. und salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak mit Platinchlorid-Ammoniak.* *Sulphate of nitrato-chloro-platindiammine.* Cleve. — Beim Zusammenreiben des Salzes $(HO)Cl.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1154) mit conc. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Salpetersäuredämpfen eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser weiße kleine wohlausgebildete fast taflige Prismen mit 2-flächiger Zuspitzung abscheidet. — Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich. — Ueberschüssiges Bromammonium liefert rothe Krystalle von Platindiammoniumbromid (gef. 34,34 Proc. Pt; 50,59 Br; 1,72 Cl; Rechn. 33,78 Pt, 53,84 Br). Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 75).

	Bei 100°.		Cleve (Mittel).
Pt	198	41,45	41,01
14 H	14	2,93	2,93
Cl	35,5	7,43	7,40
SO^3	80	16,76	17,05
N^5O^5	150	31,43	
$Cl.(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.SO^2,H^2O$	477,5	100,00	

Platin und Kalium.

A. *Platinkalium.* — Beide Metalle verbinden sich sehr leicht und unter Erglühen zu einer glänzenden spröden Masse, welche durch Wasser zerstört wird. Sie verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu einem gelben Pulver, welches in der Hitze Sauerstoff entwickelt. H. Davy.

B. *Platinoxydul-Kali.* — 1. Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Platin bei Luftabschluß bildet sich Platinoxydulkali, welches sich in Wasser mit schwarzgrüner Farbe löst. Berzelius. — 2. Zersetzt man Platinchlorür durch wässriges Kali, so löst sich ein Theil des erzeugten Oxyduls im Kali mit schwarzer Farbe, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit dunkelgrün erscheint. Berzelius.

C. *Platinoxyd-Kali.* — 1. Das durch Verbrennen des Platinkaliums erzeugte gelbe Pulver röthet nach dem Auswaschen Curcumapapier und scheint eine Verbindung des Platinoxyds mit Kali zu sein. H. Davy. — 2. Erhitzt man Platin mit Salpeter, so bildet sich eine braune, in Wasser unlösliche Verbindung von Platinoxyd und weniger Kali, und eine mit gelbbrauner Farbe in Wasser lösliche Verbindung. Säuren schlagen hieraus das Platinoxyd mit etwas Kali und Säure verbunden nieder. Tennant (*Scher. J.* 1, 308). — Schmelzt man Platin mit Kalihydrat und Salpeter und wäscht mit Wasser, so bleibt ein theils purpurnes, theils gelbliches Oxyd, in Salzsäure schwierig löslich unter Rücklassung von Platin. — Kaliumplatinchlorid mit viel conc. Kali eingekocht, giebt eine gelbe Flüssigkeit, welche zu einer scharlachrothen Masse eintrocknet. Erhitzt man diese nicht ganz bis zum Glühen und zieht durch Wasser das Chlorkalium und überschüssige Kali aus, so bleibt rostfarbiges

Platinoxydkali, welches als gelbe Milch durchs Filter läuft, wenn dem Waschwasser kein Salz zugefügt wird. Es hält 7 Proc. Kali. Es löst sich in einigen Stunden nicht in heißem Vitriolöl oder Salpetersäure, welche jedoch das Kali entziehen; auch an kalte Salzsäure tritt es das meiste Kali ab; in mäßig starker Salzsäure löst es sich allmählich zu Kalium- und Wasserstoffplatinchlorid. Bei anfangendem Glühen verliert das Platinoxyd die Hälfte des Sauerstoffs, so daß dunkelgefärbtes Platinoxydulkali bleibt. Das Platinoxydkali verpufft heftig mit brennbaren Stoffen. — Erhitzt man obige scharlachrothe Masse, bis sie in glühenden Fluß kommt, so ist sie beim Erkalten schmutzig grünlichbraungelb und läßt nach dem Auswaschen mit Wasser eine dunklere grüngelbe Verbindung von 1 At. Kali mit 5 At. Platin und so viel Sauerstoff, daß auf 1 At. Platin zwar mehr als $1^1/_2$, aber nicht ganz 2 At. kommen; diese entwickelt beim Glühen Wasser und so viel Sauerstoff, daß Platinoxydulkali bleibt. Die rothgelbe Lösung der ungeglühten Verbindung in warmer Salzsäure, mit noch mehr Chlorkalium versetzt, liefert außer Kaliumplatinchlorid zuletzt auch Krystalle von Kaliumplatinchlorür. Berzelius (*Berzel. J. B.* 9, 110).

D. *Platinoxydul-phosphorigs. Kali?* — Neutralisirt man Platinchlorür-phosphorige Säure (III, 1087) mit Kali oder kohlens. Kali, so schwärzt sich die Flüssigkeit sofort und scheidet auf Zusatz von Weingeist dunkle Flocken ab, welche Phosphor, Platin, Kalium und Sauerstoff, etwa im Verhältniß PtO, K^3PO^3, aber kein Chlor halten. Schützenberger (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 495).

E. *Schwefelplatinkalium.* — Grüne Masse, welche sich beim Schmelzen von Zweifach-Schwefelkalium im Platintiegel bildet, und welche beim Auflösen in Wasser rothbraunes Schwefelplatin läßt. Berzelius (*Schw.* 34, 22). — Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelplatin (III, 1075) löst sich leicht in wässrigem Schwefelkalium. Berzelius. — $K^2S, 3PtS, PtS^2$. *Kaliumplatin-Sulfoplatinat.* Schneider. — Man schmelzt ein sehr inniges Gemenge von 1 bis 2 Th. Platinschwamm, 6 Th. kohlens. Kali und 6 Th. Schwefel in einem geräumigen Porcellantiegel über dem Gebläse und hält die Masse einige Minuten in Fluß. Beim Lösen der Schmelze in Wasser bleibt das Salz theils in größeren Krystallblättern, theils als blaugraues dichtes Krystallpulver, das mit Wasser zu waschen und durch vorsichtiges Schlämmen von den Blättern zu trennen ist. Etwa 20 Proc. des Platins gehen als Kaliumplatinsulfid in Lösung. — Kleine harte, scharf ausgebildete sechsseitige Tafeln von lebhaftem Metallglanz und blaugrauer Farbe, die größeren mit einem Stich ins Röthliche. In dünneren Schichten dunkelrothbraun durchscheinend. Spec. Gew. 6,44 bei 15°. Bei gewöhnlicher Temp. völlig luftbeständig, auch mäßiges Erhitzen bei Luftabschluß zersetzt nicht, aber an der Luft erhitzt verglimmt die Verbindung wie Zunder unter Entweichen von schwefliger und Schwefelsäure, während schwefels. Kali mit Platinschwamm zurückbleibt. — In trocknem Chlorwasserstoffgase erhitzt färben sie sich sofort schwarzgrau, entwickeln dann etwas Schwefelwasserstoff, aber kein Wasser, und lassen einen Rückstand, der an Wasser reichlich Chlorkalium abgiebt. — Verdünnte Salzsäure entzieht langsam das Kalium unter Bildung von Schwefelplatinwasserstoff (III, 1077), welcher sich bald an der Luft zu Wasser und Platinsulfürsulfid (III, 1074) oxydirt. Auch Wasserstoff bildet bis zur dunklen Rothgluth kein Wasser, aber reichlich Schwefelwasserstoff, in welcher Form $^2/_3$ des Schwefels entweichen (gef. 12,11; Rechn. 12,07): $K^2S, 3PtS, PtS^2 + 8H = 4H^2S + K^2S, PtS + 3Pt$. Der Rückstand ist graubraun, giebt an kaltes Wasser wenig Lösliches ab, doch reagirt die schwach gelbe Lösung deutlich alkalisch. Siedendes Wasser zieht bei Luftzutritt Kaliumplatinsulfid mit brauner Farbe aus, verdünnte Salz-

säure löst alles Kalium unter Entwicklung von sehr wenig Schwefelwasserstoff, also wohl unter Bildung von Wasserstoffplatinsulfür, das sich an der Luft zu Wasser und Platinsulfid oxydirt. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 604; *J. B.* 1869, 201).

	Bei 120°.		SCHNEIDER (Mittel).
2 K	78,2	7,36	7,36
4 Pt	792	74,56	74,43
6 S	192	18,08	18,17
$K^2S,3PtS,PtS^2$	1062,2	100,00	99,96

F. *Schwefligsaures Platinoxydul-Kali.* — a. *Normales.* — 1. Die mit halbgesättigt-schwefligs. Kali versetzte Lösung von Kaliumplatinchlorür entfärbt sich beim Erhitzen und setzt schwach strohgelbe, mikroskopische 6-seitige Prismen ab, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich. Auch bei Anwendung von neutralem schwefligs. Ammoniumoxyd wird kein Salz mit nur 1 At. schwefligs. Kali auf 1 At. Platinoxydul erhalten. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar,* Upsala 1861, 22; *J. B.* 1861, 317). — 2. Man leitet durch wässriges gesättigt-schwefligs. Kali, in dem Platinoxydhydrat vertheilt ist, schweflige Säure, bis eine farblose Lösung entstanden ist, neutralisirt mit kohlens. Kali und engt ein, wobei sich zuerst farblose Nadeln bilden, viel löslicher als das Natriumsalz, zuletzt schwefels. Kali erscheint. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 139, 168; *J. B.* 1866, 269). — Die Lösung von (1) reagirt neutral und wird durch Salzsäure erst in der Wärme langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure mit gelbrother Färbung zersetzt. Kali oder kohlens. Kali fällen nicht, kohlensaures Natron scheidet das Natriumsalz ab, verdünntes kohlens. Ammoniumoxyd und Schwefelwasserstoff sind ohne Einwirkung, Schwefelammonium giebt beim Kochen und nachherigem Zusatz von Salzsäure einen schwarzen, salpeters. Quecksilberoxydul einen gelblichgrünen Niederschlag; Ammoniak fällt weiß, die Fällung verschwindet beim Umschütteln; Zinnchlorür färbt roth. LANG. Aus der Lösung von (2) fällen neutrale oder schwach alkalische Natronsalze das entsprechende Natronsalz (III, 1170), Kalisalze sind ohne fällende Wirkung. BIRNBAUM.

	a. Neben Vitriolöl oder im Vacuum.		LANG (Mittel).
6 K^2O	565,2	36,24	36,36
2 PtO	428	27,46	27,38
8 SO^2	512	32,84	32,98
3 H^2O	54	3,46	3,41
	1559,2	100,00	100,13
$6K^2.O^2.SO,2Pt.O^2.SO,3H^2O$			

	Oder: a. Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
12 K	469,2	29,74	30,20
8 SO^3	640	40,58	40,90
2 Pt	396	25,11	24,87
4 H^2O	72	4,57	4,70
$6K^2.O^2.SO,2Pt.O^2.SO,4H^2O$	1577,2	100,00	100,77

Die Salze a von LANG und BIRNBAUM, welche sich nur durch 1 At. Wasser unterscheiden, sind wohl identisch.

b. *Saures.* — Die Lösung von Kaliumplatinchlorid entfärbt sich beim Kochen mit schwefligs. Kali und setzt beim Einengen einen weißen schwerlöslichen Niederschlag ab, den Salzsäure wieder in Kaliumplatinchlorid [?] verwandelt. CLAUS (*Petersb. Acad. Bull.* 6, 287; *J. B.* 1847 u. 1848, 453). Später giebt CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 137; *J. B.* 1858, 212) an, das Salz verhalte sich wie die Iridiumverbindung, $3K^2O$, IrO, $5SO^2$, $5H^2O$, welche mit Salzsäure nur $^3/_5$ ihrer schwefligen Säure entwickelt. LANG konnte Salz b nicht darstellen.

	b. Wasserfrei.		CLAUS.
6 K^2O	565,2	34,66	34,50
2 Pt	396	24,22	24,25
2 O	32	1,96	
10 SO^2	640	39,16	39,77
$6K^2O,2PtO,10SO^2$	1633,2	100,00	

Salz b hält nach CLAUS 5 At. Wasser, Wasserbestimmungen scheinen jedoch nicht ausgeführt zu sein.

G. *Schwefligsaures Platinoxyd-Kali.* — Man leitet durch in Wasser vertheiltes Platinoxydhydrat nur so viel schweflige Säure, daß das braune Pulver anfängt rasch zu verschwinden; der Rest löst sich dann allmählich zur braunen, nur schwach nach schwefliger Säure riechenden Flüssigkeit. Man filtrirt vom Ungelösten, fügt schwefligs. Kali hinzu, und hierauf kohlens. Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, wobei das dunkelbraune mikrokrystallische Salz sich theilweise abscheidet. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet neben Vitriolöl. Der gelöst bleibende Theil wird beim Verdampfen meist als schwefligs. Platinoxydulkali erhalten. Verliert bei 100° alles Wasser, bei 120° tritt Zersetzung ein. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zu farblosem Oxydulsalz reducirt; aus saurer Lösung scheiden Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium Schwefelplatin. Salzsäure treibt alle schweflige Säure aus, wobei Kaliumplatinchlorid und durch die schweflige Säure auch Kaliumplatinchlorür gebildet wird. — Kalilauge löst leicht mit brauner Farbe, selbst beim Kochen ohne Abscheidung von Platinoxyd; neutralisirt man mit Salzsäure, so wird unter Bildung von schwefels. Kali alles Platinoxyd zu Kaliumplatinchlorür reducirt. — Chlorbarium fällt alles Platin als gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 139, 173; *J. B.* 1866, 270).

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
2 K	78,2	16,63	16,60
Pt	198	42,11	41,92
2 SO^3	160	34,03	33,80
O	16	3,40	
H^2O	18	3,83	4,00
$K^2.O^2.(SO)^2.O^2.PtO,H^2O$	470,2	100,00	

H. *Schwefelsaures Platinoxydul-Kali?* — Dampft man ein Gemisch aus schwefelsaurem Kali und dem nach (2) bereiteten schwefels. Platinoxydul (III, 1077) ab, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit ein dunkel buttelgrüner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz und glänzend erscheint, und beim Glühen schweflige und Schwefelsäure entwickelt, während Platin nebst etwas schwefels. Kali bleibt. VAUQUELIN.

J. *Schwefelsaures Platinoxyd-Kali.* — *Basisch.* — Mischt man schwefels. Platinoxyd mit Kali bis zur Aufhebung der sauren Reaction und kocht die Flüssigkeit einige Minuten, so entfärbt sie sich unter Abscheidung dieses Doppelsalzes. Dasselbe ist schwarzbraun, stark glänzend, geschmacklos und luftbeständig. Enthält 78,32 Platinoxyd, 10,84 schwefels. Kali und 10,84 Wasser. Wird durch Glühen unter Verlust von Sauerstoff zu einem Gemenge von Platin und schwefels. Kali. Leicht in kochender Salzsäure löslich, wenig zersetzbar durch Salpetersalzsäure; nicht angreifbar durch kochende Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder durch Ammoniak. H. DAVY.

K. *Kaliumplatinjodid.* — 1. Man läßt die Lösung des Platinjodids in wässrigem Jodkalium krystallisiren und wäscht mit Weingeist von 36° B. beigemengtes Jodkalium aus. LASSAIGNE (*J. chim. méd.* 8, 715). — 2. Man verdampft wässriges Wasserstoffplatinchlorid mit etwas überschüssigem Jodkalium fast bis zur Trockne und wäscht mit Weingeist, so lange sich dieser färbt, MATHER (*Sill. Am. J.* 27, 257), oder nimmt mit Wasser auf und läßt neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temp. krystallisiren. TOPSÖE (*Overs. ov. D. Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 83; *J. B.* 1870, 389). — Schwarze rechtwinklige Tafeln mit 4-seitigen Pyramiden, LASSAIGNE, schwarze Körner, MATHER; schwarze metallglänzende, sehr spröde tesserale Krystalle, bei überschüssigem Jodkalium reine Würfel, welche beim Umkrystallisiren ziemlich große Oktaeder mit sehr untergeordneten Würfelflächen und Spuren von Dodekaederflächen liefern. Die Flächen sind getäfelt, daher schwierig zu messen. TOPSÖE. Spec. Gew. 5,176 BOEDEKER, 5,031 TOPSÖE. — Gegen 100° entweicht ein Theil des Jods. LASSAIGNE. Läßt beim Glühen 50,89 Proc. Pt und KJ, MATHER, 50,77 Proc., TOPSÖE (Rechn. 51,96). — Leicht in Wasser löslich mit schön weinrother Farbe. Die sehr verdünnte Lösung bräunt sich bald, besonders im Lichte und setzt Platinjodid (III, 1079) ab. LASSAIGNE. Dasselbe fällt schon nach wenigen Minuten als schwarzes Pulver nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit. MATHER. — Vitriolöl zersetzt nicht. — Nicht oder sehr wenig in absolutem Weingeist löslich. LASSAIGNE.

			LASSAIGNE.	MATHER.	TOPSÖE.
2 KJ	332,2	31,99		50,89	32,03
Pt	198	19,07	19,18		18,90
4 J	508	48,94			49,23
2KJ,PtJ⁴	1038,2	100,00			100,16

Durch Schütteln von überschüssigem gepulverten Jodkalium mit conc. Wasserstoffplatinchlorid und etwas Aether erhielt KANE (*Phil. Mag. J.* 2, 198) ein schwarzes Pulver mit 38,75 Proc. KJ, 23,75 Pt, 37,5 J, welches Er als Kaliumplatinjodürjodid betrachtet.

L. *Kaliumplatinbromid.* — Man fügt zu Wasserstoffplatinbromid wässriges Bromkalium. Bei Conc. fällt die Verbindung als cochenillrothes körniges Pulver nieder, bei Verdünnung wird sie durch Verdunsten in kleinen, äußerst schön rothen Krystallen erhalten, bei freiwilligem Verdunsten in regelmäßigen Oktaedern und Würfeloktaedern. BONSDORFF. Spec. Gew. 4,68 BOEDEKER, 4,541 TOPSÖE. — Das Salz verknistert in der Hitze, wird dunkler und entwickelt Brom. Es löst sich schwer in Wasser, nicht in Weingeist. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 344; 33, 61).

			BONSDORFF.
2 KBr	238,2	31,48	31,03
Pt	198	26,20	27,06
4 Br	320	42,32	
2KBr,PtBr⁴	756,2	100,00	

M. *Kaliumplatinchlorür.* — Die Lösung des braunen Platinchlorürs (III, 1081) in Salzsäure, mit Chlorkalium versetzt, liefert rothe wasserfreie Säulen, leicht in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, durch Weingeist in zarten rosenrothen Krystallfasern fällbar. MAGNUS (*Pogg.* 14, 241). —

Kalilauge verändert die kalte oder heiße Lösung nicht, kohlens. Kali oder Natron erzeugen schwarze, sich langsam absetzende Fällung, kohlensaures Ammoniumoxyd entfärbt in der Hitze, Schwefelwasserstoff färbt in der Kälte braunschwarz und fällt beim Erwärmen schwarz, Schwefelwasserstoffammonium fällt schwarz, salpeters. Quecksilberoxydul fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit braunen Niederschlag, Zinnchlorür färbt tief roth, Ammoniak scheidet unter Entfärbung der Flüssigkeit MAGNUS' Salz (III, 1124) ab. LANG (*Om några platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861, 24).

			MAGNUS.
2 KCl	149,2	35,69	35,79
Pt	198	47,37	46,74
2 Cl	71	16,94	17,47
$2KCl,PtCl^2$	418,2	100,00	100,00

N. *Kaliumplatinchlorid.* — Fällt beim Vermischen des wässrigen Wasserstoffplatinchlorids mit Kali oder einem Kalisalze als citrongelbes Krystallmehl nieder und krystallisirt aus seiner wässrigen Auflösung in pomeranzenfarbenen Oktaedern von 3,694, TSCHERMAK, 3,586 spec. Gew. BOEDEKER. — Wird durch heftiges Erhitzen, wobei es höchstens etwas Verknisterungswasser und außerdem bloß Chlor verliert, zu einem Gemenge von Platin und Chlorkalium. BERZELIUS. Erhitzt man das Salz nicht bis zum Schmelzen, so zersetzt sich nur ein Theil, das abgeschiedene Platin bleibt nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser als schwarzes Pulver; schmelzt man es dagegen 1 Stunde lang, so ist alles Platin in glänzende Blättchen verwandelt, die sich, im Verhältniß wie das Chlorkalium verdampft, zu einem Netze vereinigen. Aber auch nach langem Schmelzen bleibt etwas Chlorplatinkalium unzersetzt, welches sich neben dem Chlorkalium in heißem Wasser löst. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; *J. pr. Chem.* 22, 22). Beim Glühen in einem Wasserstoffstrome ist die Zersetzung vollständig. BERZELIUS. — Mit Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, bildet es eine klare Flüssigkeit, welche sich erst bei anfangendem Glühen unter Ausscheidung von Platinoxyd zersetzt. Die heiß gesättigte Lösung in Kalilauge scheidet nach dem Erkalten erst auf Zusatz von Salzsäure das Salz wieder ab. H. ROSE. — Das Salz löst sich wenig, mit blaßgelber Farbe, in Wasser und in wässrigen Säuren, etwas besser beim Erhitzen; 100 Th. Wasser lösen nach BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180):

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
0,74	0,90	1,12	1,41	1,76	2,17	2,64	3,19	3,79	4,45	5,18	Th. Salz.

Nach CROOKES (*Chem. News* 9, 205; *J. B.* 1864, 256) lösen 100 Th. Wasser bei 15° 0,926, bei 100° 5,26 Th. Salz. Löst sich in Chlorkaliumlösung sparsamer als in Wasser und in gesättigtem Chlorkalium fast gar nicht. SCHRÖTTER (*Wien. Akad. Ber.* 50, [2] 268; *J. B.* 1864, 182). — Es löst sich sehr leicht in mäßig warmem, mit etwas Natron versetzten, wässrigen unterschwefligs. Natron und bildet in der Siedhitze Schwefelplatin und freie Schwefelsäure. Ist das unterschwefligs. Natron überschüssig, so fällt Salzsäure das Platin beim Erwärmen vollständig aus der Lösung. HIMLY (*Ann. Pharm.* 43, 152).

			Berzelius.	Wurzer.
2 KCl	149,2	30,52	30,58	29,06
Pt	198	40,51	40,43	
4 Cl	142	28,97	28,99	
2KCl,PtCl⁴	489,2	100,00	100,00	

Kaltes schwefligs. Kali fällt aus Wasserstoffplatinchlorid Kaliumplatinchlorid; beim Erhitzen löst sich der Niederschlag zur farblosen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen weiße, in kaltem Wasser schwerlösliche Krystallkörner absetzt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 82).

O. *Platinchlorürschwefligsaures Kali mit Chlorkalium.* — Wird Kaliumplatinchlorid mit conc. wässriger schwefliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich bei wenig überschüssiger schwefliger Säure zur gelben Flüssigkeit, aus welcher neben Vitriolöl große Krystalle von halbgesättigt-schwefels. Kali anschießen. — Die selbst bei Syrupsdicke nicht krystallisirende Mutterlauge liefert nach dem Zusatz von Chlorkalium schön orangegelbe Krystalle, dem entsprechenden Ammoniumsalz U (III, 1166) ganz ähnlich. — Wasserfrei. Zerfließlich. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 152, 145; *J. B.* 1869, 295).

			Birnbaum.
3 K	117,3	23,38	
Pt	198	39,46	39,09
SO^3	80	15,94	15,90
3 Cl	106,5	21,22	21,50
Cl.Pt.O.SO.O.K,2KCl	501,8	100,00	

P. *Kaliumplatinfluorid.* — Man fällt Fluorkaliumlösung durch unzureichendes Wasserstoffplatinchlorid, gießt vom Kaliumplatinchlorid ab und verdampft. Es schießt ein dunkelbraunes zerfließliches, in Weingeist unlösliches Salz an. Berzelius.

Q. *Salpetrigsaures Platinoxydul-Kali.* — a. *Wasserfreies.* — Das Gemisch von salpetrigs. Kali und Kaliumplatinchlorür entfärbt sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen schneller und setzt allmählich das in der Mutterlauge schwer lösliche Doppelsalz fast vollständig ab. — Farblose feine luftbeständige sechsseitige Nadeln. Sie lösen sich in 27 Th. Wasser von 15°, leichter in warmem. Die Lösung reagirt neutral; die heiß gesättigte scheidet beim Erkalten das Salz unverändert ab. — Kali fällt eine weiße krystallische Masse, Ammoniak fällt weiße Nadeln, beide Niederschläge lösen sich beim Erwärmen und erscheinen beim Erkalten nicht wieder. Kohlens. Alkalien sind ohne Einwirkung. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium färben in der Hitze dunkler. Zinnchlorür erzeugt eine gelbe Fällung und dunkelrothe Färbung der Lösung, salpeters. Quecksilberoxydul schweren weißen Niederschlag, Eisenvitriol erst nach 24 Stunden schwache gelbbraune Fällung, salpeters. Kobaltoxydul und Kupfervitriol sind ohne Wirkung. Harnstoff bewirkt in der Hitze schwache Gasentwicklung und färbt gelb, salpeters. Harnstoff wirkt ebenso, aber bildet später einen gelben, in der Hitze verpuffenden Niederschlag. — Schwefelsäure oder Salzsäure färben die Lösung dunkler grün, zuletzt undurchsichtig; erst beim Erhitzen entweichen rothe Dämpfe, die gelbe Lösung enthält dann bei Anwendung von Salzsäure Platinchlorid. Lang. — b. *Gewässertes.* 2K.O.(NO), Pt.O^2.$(NO)^2$, $2H^2O$.

— Bei freiwilligem Verdunsten der kalten Lösung von a erhält man farblose rhombische Tafeln, welche leicht an der Luft verwittern und schon bei gewöhnlicher Temp. alles Wasser verlieren. Bei Anwesenheit von Chlorkalium scheidet sich selbst bei gewöhnlicher Temp. Salz a ab. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861, 33; *J. B.* 1861, 318).

		a.		LANG (Mittel).
K^2O		94,2	20,47	20,69
Pt		214	46,50	46,30
2 N^2O^3		152	33,03	
$2K.O.NO,Pt.O^2.(NO)^2$		460,2	100,00	

Ueber eine andere Form von a s. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, *No.* 7, 4).

R. *Salpetersaures Platinoxyd-Kali.* — Kali fällt aus salpeters. Platinoxyd die eine Hälfte des Oxyds als reines Hydrat, dann die andere Hälfte als helles braunes, basisches Doppelsalz. BERZELIUS.

S. *Salpetrigsaures Platinoxyd-Kali mit Platinbromid.* — Brom vereinigt sich direct mit salpetrigs. Platinoxydul-Kali. Das gebildete Salz krystallisirt sehr leicht aus der heiß gesättigten Lösung in deutlichen kurzen hochgelben Prismen. BLOMSTRAND (*J. pr. Chem.* [2] 3, 214; *J. B.* 1871, 347).

			BLOMSTRAND.
2 K	78,2	12,61	
Pt	198	31,93	31,79
2 Br	160	25,80	25,71
4 N	56	9,03	
8 O	128	20,63	
$2K.O.NO,(NO)^2.O^2.Pt.Br^2$	620,2	100,00	

BLOMSTRAND berechnet irrthümlich 4 At. H^2O (Rechn. 28,60 Proc. Pt u. 23,11 Br). S. M. J.

T. *Salpetrigsaures Platinoxyd-Kali mit Platinchlorid.* — Wie die vorhergehende Verbindung, nur von heller gelber Farbe. BLOMSTRAND.

U. *Platinchlorürschwefligsaures Kali mit Chlorammonium.* — Man neutralisirt die wässrige, stark saure Lösung der Verbindung Cl.Pt.O.SO.O.H, $2NH^4Cl$ (III, 1132) mit kohlens. Kali und verdunstet neben Vitriolöl. Die krystallisch-faserige Masse, zwischen Papier gepreßt und aus Wasser umkrystallisirt, liefert orangegelbe, prachtvoll ausgebildete, rhombische, sehr zerfließliche Krystalle. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 152, 142; *J. B.* 1869, 295).

			BIRNBAUM.
K	39,1	8,54	8,8
2 NH^4	36	7,85	
Pt	198	42,99	42,4
3 Cl	106,5	23,50	
SO^3	80	17,42	
$Cl.Pt.O.SO.O.K,2NH^4Cl$	459,6	100,00	

V. *Platinchlorürschwefligsaures Kali mit schwefligs. Kali-Ammoniumoxyd.* — Ammoniumplatinchlorür löst sich in halbgesättigt-schwefligs. Ammoniumoxyd, besonders bei gelindem Erwärmen zur farblosen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Verdunsten farblose schöne Prismen liefert, vielleicht von $Cl.Pt.O.SO.O.H,(NH^4)H.O^2.SO, 4H^2O$ (gef. 40,5 Proc. Pt; Rechn. 40,7). Neutralisirt man die Lösung dieser Prismen mit kohlens.

Kali, wobei Kohlensäure entweicht, und verdunstet neben Vitriolöl, so entstehen farblose, lebhaft glänzende, aber sehr zerfließliche Prismen, welche, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° alles Wasser verlieren. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 159, 120; *J. B.* 1871, 348).

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
2 K	78,2	14,38	13,8
NH^4	18	3,31	
Pt	198	36,42	36,0
Cl	35,5	6,53	6,7
2 SO^3	160	29,43	30,1
3 H^2O	54	9,93	9,8
$Cl.Pt.O.SO.O.K,K(NH^4).O^2.SO,3H^2O$	543,7	100,00	

Platin und Rubidium.

Rubidiumplatinchlorid. — *Darstellung* s. II, 114. — Hellgelber Krystallsand, aus mikroskopischen honiggelben durchsichtigen Reguläroktaedern bestehend, in Weingeist unlöslich, in Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. 100 Th. Wasser lösen

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
0,184	0,154	0,141	0,145	0,166	0,203	0,258	0,329	0,417	0,521	0,634	Th. Salz.

(KIRCHHOFF u.) BUNSEN. Nach CROOKES (*Chem. News* 9, 205; *J. B.* 1864, 256) löst sich 1 Th. Salz in 740 Th. Wasser von 15°, in 157 Th. Wasser von 100°. — Das Löslichkeitsminimum bei etwa 14° spricht dafür, daß das Salz bei niederer Temp. mit einem Wassergehalt krystallisiren würde. Das Chlorplatin des Salzes verliert sein Chlor im Wasserstoffstrome theilweise schon in der Kälte, leicht und vollständig beim Erhitzen. (KIRCHHOFF u.) BUNSEN.

	Bei 150°.		KIRCHHOFF u. BUNSEN.
2 Rb	170,8	29,36	28,88
2 Cl	71	12,20	11,79
Pt	198	34,03	34,13
4 Cl	142	24,41	25,00
$2RbCl,PtCl^4$	581,8	100,00	99,80

Platin und Caesium.

Nach F. J. PISTO (*Pogg.* 123, 167; *J. B.* 1864, 100) zeigt die Lösung von Platincäsiumsulfür [wie dargestellt?] in Schwefelkohlenstoff starke Fluorescenz mit grünem Licht.

Cäsiumplatinchlorid. — *Darstellung* s. II, 114 f. — Hellgelber Krystallsand, aus glänzenden durchsichtigen honiggelben mikroskopischen Reguläroktaedern bestehend. Noch schwieriger löslich als das Rubidiumsalz. 100 Th. Wasser lösen

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
0,024	0,050	0,079	0,110	0,142	0,177	0,213	0,251	0,291	0,332	0,377	Th. Salz.

KIRCHHOFF u. BUNSEN. Nach CROOKES (*Chem. News* 9, 205; *J. B.* 1864, 256) löst sich 1 Th. Salz in 1308 Th. Wasser von 15°, in 261 Th. von 100°.

	Bei 165°.		Kirchhoff u. Bunsen.
2 Cs	266	39,29	37,35
2 Cl	71	10,49	10,53
Pt	198	29,25	30,25
4 Cl	142	20,97	21,67
$2CsCl,PtCl^4$	677	100,00	99,80

Platin und Natrium.

A. *Platinnatrium.* — Verhält sich wie Platinkalium. H. Davy.

B. *Platinoxydul-Natron.* — Zersetzt man Platinchlorür durch überschüssiges Natron, so löst sich ein Theil des Oxyduls, aus der farblosen Auflösung durch Salpetersäure als weißes sehr voluminöses Oxydul fällbar, welches an der Sonne bläulichgrau, in der Wärme dunkelschwarz wird, beim Erhitzen 15 Proc. Sauerstoff liefert und sich vor dem Trocknen in überschüssiger Salpetersäure ohne Farbe löslich zeigt. Vauquelin.

C. *Platinoxyd-Natron.* — Aus dem klaren wässrigen Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid und kohlens. Natron setzt sich im Sonnenlichte oder bei 100° in einigen Tagen Platinoxydnatron als röthlichgelber, theils pulvriger, theils krystallischer Niederschlag ab. W. Döbereiner (*Pogg.* 28, 180). Wendet man die Lösungen der beiden Salze möglichst concentrirt an, kocht das Gemisch bis zur Trockne ein und wäscht mit Wasser aus, so ist der Niederschlag dichter und mehr ochergelb. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 21). Entwickelt beim Glühen Wasser, dann Sauerstoff und läßt einen schwarzen Rückstand, aus welchem sich das Natron durch Wasser ausziehen läßt. Das zurückbleibende schwarze Pulver scheint ein Gemenge von Platin und Platinoxyd zu sein; wenigstens zieht Salzsäure Oxyd aus. — Ameisensäure verwandelt das Platinoxyd-Natron in der Wärme unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von ameisens. Natron in Platinmohr (III, 1066). Erwärmte wässrige Oxalsäure löst das Platinoxydnatron unter Kohlensäurebildung zu einer dunkeln Flüssigkeit, die beim Erkalten grün, dann dunkelblau wird und kupferrothe Nadeln von oxals. Platinoxydul absetzt. Essigsäure entzieht alles Natron mit wenig Platinoxyd und läßt ochergelbes Platinoxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure löst leicht und vollständig zur dunkelgelben Flüssigkeit, die mit salpeters. Siberlösung einen gelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt. W. Döbereiner. Verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen das Natron, ohne Platinoxyd zu lösen; dem dichteren ochergelben entzieht selbst conc. Salpetersäure nur das Natron. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner.

			Weiss u. Döbereiner.
Na^2O	62	7,25	7,44
3 PtO^2	690	80,20	79,99
6 H^2O	108	12,55	12,50
$Na^2O,3PtO^2,6H^2O$	860	100,00	99,53

Mit dem von E. Davy dargestellten Platinoxyd (III, 1069) giebt Borax ein schwarzes Glas, welches sich später durch Reduction des Platins entfärbt.

D. *Schwefelplatinnatrium.* — Durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelplatin löst sich in wässrigem Einfachschwefelnatrium mit rother Farbe. — Schmilzt man Platinsalmiak mit gleichviel Schwefel und trocknem kohlens. Natron, so erhält man eine Masse, welche sich unter Abscheidung eines Theils des Schwefelplatins [? vergl. unten] mit sehr dunkelrother Farbe in Wasser löst. VAUQUELIN. — Erhitzt man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. kohlens. Natron und 3 Th. Schwefel bis zu anfangendem Weißglühen und zieht mit Wasser aus, so bleibt Schwefelplatin in langen morgenrothen Nadeln. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 55, 215). Wohl die SCHNEIDER'sche Verbindung, s. u. — $2Na^2S, 2PtS, PtS^2$. *Dinatriumplatin-Sulfoplatinat.* SCHNEIDER. — Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, 6 Th. trocknem kohlens. Natron und 6 Th. Schwefel im Porcellantiegel über dem Gebläse und erhält die Masse 6 bis 8 Minuten bei heller Rothgluth im Fluß, so zeigt sich die Schmelze nach dem Erkalten von zahlreichen dünnen hellkupferrothen, wahrscheinlich rhombischen Krystallnadeln erfüllt. Sie bleiben beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ungelöst, während sich Mehrfachschwefelnatrium und etwas Schwefelplatinnatrium mit gelber Farbe lösen. In Berührung mit Luft oder lufthaltigem Wasser werden die Nadeln durch Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure sogleich braun, zuletzt schwarz. Sie geben dann an Wasser kohlens. Natron ab und verlieren so allmählich alles Natrium. Hierbei wird kein Schwefelwasserstoff gebildet, auch zieht Schwefelkohlenstoff aus dem Rückstande keinen Schwefel, aber es bleibt Platinsulfid (gef. 75,25 Proc. Pt; Rechn. 75,52): $2Na^2S,2PtS,PtS^2 + O^2 + 2CO^2 = 2Na^2.O^2.CO + 3PtS^2$. — Mit heißem Wasser übergossen und damit schnell zum Sieden erhitzt, bildet das Salz eine tief rothbraune Lösung und läßt ein dunkelrothes Krystallpulver, das nach dem Trocknen annähernd aus PtS^2 besteht, und bei einem Versuche $^1/_3$ des Platins der Verbindung enthielt. Aus der alkalischen Flüssigkeit, die wie es scheint neben einem Sulfosalz ein Oxysulfosalz hielt, wird beim Uebersättigen mit Salzsäure unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung schwarzes Schwefelplatin gefällt. — Die frisch bereitete und unter Wasser schnell ausgewaschene Verbindung giebt an stark verdünnte Salzsäure ohne Schwefelwasserstoffentwicklung sofort alles Natrium als Chlornatrium ab; dabei werden die Krystalle zu rothbraunem Schwefelplatinwasserstoff (III, 1077), welcher sich bei Luftzutritt in dunkelstahlgraue Pseudomorphosen von Platinsulfid verwandelt (III, 1075): $2Na^2S,2PtS,PtS^2 + 4HCl = 4NaCl + 2H^2S,2PtS,PtS^2$ und $2H^2S,2PtS,PtS^2 + O^2 = 2H^2O + 3PtS^2$. — Die frisch bereitete und schnell unter Wasser ausgewaschene Verbindung tauscht in Berührung mit neutralen Silberoxydsalzen, mit Thalliumoxydul-, Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Kadmiumoxyd- oder Zinkoxydsalzen (nicht mit neutralen Erdsalzen) ihr Natrium gegen die anderen Metalle aus. — Sie hält im Mittel auf 4 At. Natrium 2,96 At. Pt und 6,02 At. Schwefel (Rechn. 4; 3; 6). SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 618; *J. B.* 1869, 203).

E. *Unterschwefligsaures Platinoxydul-Natron.* — Platinsalmiak löst sich in conc. wässrigem unterschwefligs. Natron anfangs klar, dann bei weiterem Eintragen zur trüben alkalischen Flüssigkeit, welche selbst bei Luftabschluß tiefbraun gefärbten, etwa 3 Proc. Platin haltenden Schwefel abscheidet. — Die braune Lösung trocknet neben Vitriolöl zur schwarzen, mit Salmiakkrystallen gemengten

Masse ein, welche sich mit tief brauner Farbe wieder in Wasser löst. Die Lösung entwickelt mit Salzsäure schweflige Säure und scheidet Schwefelplatin ab. — Aus der leicht erfolgenden gelben Lösung von Ammoniumplatinchlorür in conc. wässrigem unterschwefligs. Natron fällen 2 bis 3 Maß absoluter Weingeist ein schweres gelbes, bald zur schwefelgelben Krystallmasse erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und nicht ganz vollständiges Fällen gereinigt, mit absolutem Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet wird. — Gelbliche, stellenweise bräunliche Krystallmasse, äußerst leicht in Wasser löslich. Salzsäure verändert in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen fällt sie sogleich Schwefelplatin, unter Entwicklung schwefliger Säure. — Natron verändert die Lösung selbst beim Kochen nicht. Schwefelwasserstoff fällt weder aus der neutralen, noch aus der kalten salzsauren Lösung Schwefelplatin. SCHOTTLÄNDER (*Ann. Pharm.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268).

	Neben Vitriolöl.		SCHOTTLÄNDER.
6 Na	138	14,32	15,50
Pt	198	20,54	20,31
8 S	256	26,55	27,06
12 O	192	19,92	
10 H^2O	180	18,67	17,66
$3Na^2.O^2.S^2O,Pt.O^2.(S^2O),10H^2O$	964	100,00	

F. *Schwefligsaures Platinoxydul-Natron.* — a. $3Na^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO$. — 1. Man fällt schwefligs. Platinoxydul (oder schwefligs. Platinoxydul-Kali, LANG, BIRNBAUM) mit kohlens. Natron. LITTON u. SCHNEDERMANN. — 2. Man leitet durch wässriges Wasserstoffplatinchlorid schweflige Säure bis zur völligen Sättigung, fügt kohlens. Natron hinzu und wäscht den voluminösen weißen Niederschlag mit Wasser aus. LITTON u. SCHNEDERMANN. — 3. Bildet sich beim Kochen von Platosemidiammoniumchlorid (III, 1115) mit schwefligs. Natron. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 43). — Im trocknen Zustande weißes amorphes Pulver, feucht mit einem Stich ins Gelbe. LITTON u. SCHNEDERMANN (*Ann. Pharm.* 42, 316). Mikroskopische verfilzte Nadeln. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 139, 169; *J. B.* 1866, 270). CLEVE. — Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° 12,9 Proc. Wasser ($11H^2O$ = 12,66), bei 180° noch 3,7 Proc. ($3H^2O$ = 3,45 Proc.). BIRNBAUM. Das bei 100° getrocknete verliert bei 200° 3,9 bis 4,28 Proc. Wasser ($3H^2O$ = 3,91 Proc.). Ueber 240° wird es dunkler, zersetzt sich aber erst bei anhaltendem Glühen vollständig, wobei Platin mit schwefels. und schwefligs. [?] Natron bleibt. — Chlor, durch die wässrige Lösung geleitet, wirkt zersetzend. Säuren lösen unter Entwicklung der schwefligen Säure, [selbst ziemlich conc. Salzsäure zersetzt erst beim Erhitzen, LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar,* Upsala 1861, 27)]; aus der Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak MAGNUS' grünes Salz (III, 1124). Die dunkle Lösung in Schwefelsäure hält schwefels. Natron und schwefels. Platinoxydul, welches bei hinreichender Concentration metallisches Platin absetzt. Die Lösung des Salzes in wässrigem Cyankalium läßt beim Abdampfen Krystalle von Kaliumplatincyanür. Die Lösung in Wasser wird nicht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gefällt,

außer bei Zusatz einer Säure, welche langsam in der Kälte, sogleich in der Wärme, eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit und Absatz von Schwefelplatin veranlaßt. In kochendem wässrigen Schwefelammonium oder -Kalium löst sich das Salz allmählich, worauf bei Säurezusatz Schwefelplatin niederfällt. Kochendes Kali oder Natron wirkt nicht zersetzend. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem, so daß die Lösung sich beim Erkalten trübt. Die neutral reagirende Lösung trocknet beim Verdunsten zum weißen Firniß ein. Kochsalz fällt daraus weiße Flocken; ähnlich, aber schwächer fällend wirken Salmiak, Chlorbarium und salpeters. Silberoxyd. Das Salz löst sich nicht in Kochsalzlösung und Weingeist. LITTON u. SCHNEDERMANN.

	Bei 200°.		LITTON u. SCHNEDERMANN.	LANG (1).
6 Na^2O	372	28,48	28,14	27,43
2 PtO	428	32,56	31,87	31,14
8 SO^2	512	38,96	39,24	
$6Na^2.O^2.SO,2Pt.O^2.SO$	1312	100,00	99,25	

	Bei 100°.		CLEVE (3) (Mittel).	LANG (1).
12 Na	276	20,21	19,85	20,35
2 Pt	396	28,99	29,27	28,81
8 S	256	18,74	18,80	
24 O	384	28,11		
3 H^2O	54	3,95		
$6Na^2.O^2.SO,2Pt.O^2.SO,3H^2O$	1366	100,00		

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (1 (Mittel).
12 Na	276	17,64	17,42
2 Pt	396	25,25	25,36
8 SO^3	640	41,00	41,20
14 H^2O	252	16,11	16,60
$6Na^2.O^2.SO,2Pt.O^2.SO,14H^2O$	1564	100,00	100,58

Bei LANG's 2. Analyse war das Salz neben Vitriolöl getrocknet, wie das BIRNBAUM's, dessen Angaben von denen LANG's somit erheblich abweichen.

b. $Na^2.O^2.SO, Pt.O^2.SO$. — Löst man Salz a nur in so viel verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (vergl. a), wie zur Lösung nöthig ist, und verdunstet, so scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein gelbliches Pulver aus, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. — Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer Lackmus schwach röthenden Flüssigkeit, die durch Kochsalz nicht gefällt wird, übrigens sich wie die von a verhält. LITTON u. SCHNEDERMANN. BIRNBAUM bestätigt diese Angaben.

	Bei 100°.		LITTON u. SCHNEDERMANN.
Na^2O	62	14,78	15,17
PtO	214	50,66	50,13
2 SO^2	128	30,30	30,22
H^2O	18	4,26	
$Na^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO,H^2O$	422	100,00	

G. *Schwefligsaures Platinoxyd-Natron.* — Wie das Kalisalz (III, 1162), nur muß das braune schwere, krystallisch körnige Salz durch Schlämmen von dem sich allmählich bildenden, viel leichteren schwefligsauren Platinoxydulnatron getrennt werden. — Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz verliert erst bei 150° alles Wasser; es verhält sich sonst wie das Kalisalz. BIRNBAUM.

		Neben Vitriolöl.	Birnbaum (Mittel).
4 Na	92	15,81	16,12
Pt	198	34,02	33,40
3 SO^3	240	41,24	41,55
O	16	2,73	
2 H^2O	36	6,20	6,15
$2Na^2O,PtO^2,3SO^2,2H^2O$	582	100,00	

H. *Schwefelsaures Platinoxyd-Natron.* — *Basisch.* — Wird wie das entsprechende Kalisalz (III, 1162) erhalten. Enthält 84,16 Proc. Platinoxyd, 7,11 schwefels. Natron und 8,73 Wasser. E. Davy.

J. *Natriumplatinjodid.* — 1. Durch Lösen des Platinjodids in wässrigem Jodnatrium. Lassaigne. — 2. Man versetzt wässriges Wasserstoffplatinbromid mit überschüssigem Jodnatrium und verdunstet bei gewöhnlicher Temp. neben Vitriolöl: $2HBr,PtBr^4 + 6NaJ = 2NaJ,PtJ^4, + 2HBr + 4NaBr$. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 85; *J. B.* 1870, 389). — Nach (1) bleigraue gestreifte Nadeln, zerfließlich, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Lassaigne. Nach (2) große braune metallglänzende, anscheinend rhombische Säulen, nicht zerfließlich, aber äußerst leicht in Wasser löslich; beim Liegen an der Luft werden die Flächen matt. — Combinationen eines Klinopinakoids (k), Orthopinakoids (o) und einer Pyramide (p), deren eine Hälfte nur selten vorkommt, von säulenförmigem Habitus. Krystalle mitunter durch Ausdehnung von o tafelartig. Nicht selten Zwillinge, deren Axe die Hauptaxe und deren Zusammensetzungsfläche o ist. Gemessen: k : p = 124°20'; p : p = 111°12'; p : o = 100°51'; o : k = 90°2'. Die eine Pyramidenfläche so wenig entwickelt, daß ihre Neigungswinkel nicht gemessen werden konnten. Der einspringende Winkel zweier Pyramidenflächen beim Zwillinge = *159°57'. Topsöe.

			Topsöe (Mittel).
2 Na	46	4,13	4,34
Pt	198	17,78	17,63
6 J	762	68,40	67,86
6 H^2O	108	9,69	
$2NaJ,PtJ^4,6H^2O$	1114	100,00	

K. *Natriumplatinbromid.* — Wie das Kaliumsalz darstellbar. Luftbeständige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche, dunkelrothe Säulen. v. Bonsdorff (*Pogg.* 19, 243; 33, 61). — Dunkelkirschrothe, triklinische Krystalle, mit der Chlorverbindung vollständig isomorph. Die Flächen werden an feuchter Luft etwas matt. Spec. Gew. 3,323. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 127). Vorherrschend sechsseitige Säulen, durch ∞P'$\breve{\infty}$ (b), ∞P$\bar{\infty}$ (a) und ∞^{3}P' (d) gebildet. An den Enden 'P'$\bar{\infty}$ (e), ,P,$\bar{\infty}$ (g), oP (c) und stets untergeordnet 'P,$\breve{\infty}$ (n). Gemessen: b : c = *125°26'; a : c = *92°4,5'; a : b *78°8'; e : g = *109°14,5'; e : c = 145°14'; g : c = 143°58'; a : e = 126°39'; a hinten : g = 124°10'; d : b über a = *43°7,5'; a hinten : d hinten = 121°15'; b : g = *127°1'; b : e = *110°21'; a : n = 123°40'; b : n über c = 69°11'; e : n = 125°57,5'; d : e = 136°8'; a hinten : n = 104°14'; d hinten : g = 82°17,5'; g : n = 108°21'; d : c = 122°3'. Topsöe (*Wien. Akad. Ber.* 69 [2], 16).

			Bonsdorff.
2 NaBr	206	24,76	25,55
Pt	198	23,80	23,70
4 Br	320	38,46	37,11
6 H^2O	108	12,98	13,64
$2NaBr,PtBr^4,6H^2O$	832	100,00	100,00

L. *Natriumplatinchlorür.* — Wie das Kaliumsalz. Roth, nicht krystallisirbar; löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. MAGNUS. Nach LANG erhält man durch fast vollständiges Neutralisiren der Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit kohlens. Natron, Verdampfen, Ausziehen mit Weingeist und Verdunsten des Auszugs bei gelinder Wärme das Salz in prismatischen Krystallen, jedoch nicht ganz frei von Chlornatrium.

M. *Natriumplatinchlorid.* — Wässriges Wasserstoffplatinchlorid, mit Kochsalz versetzt und abgedampft, liefert morgenrothe Säulen und Tafeln. VAUQUELIN. — Triklinisch. Entweder Tafeln durch Vorherrschen von ∞P$\breve{\infty}$ (e), oder häufiger nadelförmige Krystalle, in der Richtung der Hauptaxe verlängert, mit besonders ausgedehntem ∞P' (m). Außerdem oP (p), ,P'$\breve{\infty}$ (o), 'P,$\breve{\infty}$ (i), ∞'P (n), P, (r), ,P (v). — Gemessen: e : m = *119°32'; e : n = 76°30'; m : n = *136°58'; p : n = *126°24'; p : v = *57°24'; p : m = 123°10'; p : r = 62°17'; e : o = 125°52'; e : p = 91°20'; o : i = 55°56'; e : r = 119°48'; e : v = 74°10'; r : v = 134°22'; v : m = 97°30'; m : o = 136°10'; e : v = 126°20'; r : n = 98°53'; n : i = 128°47'; i : r = 132°20'; n : o = 110°25'; m : i = 99°32'. MARIGNAC (*Recherches s. l. formes crist.* 27). Spec. Gewicht 2,499. TOPSÖE (*Tidsskr. for Phys. og Chem.* 8, 17). — Verliert bei vorsichtigem Erhitzen (bei 100°, MARIGNAC) das Wasser und läßt das trockne Salz als pomeranzengelbes Pulver. Dieses bläht sich in stärkerer Hitze auf, zersetzt sich aber nur in heftiger vollständig, ein Gemenge von Chlornatrium und Platin lassend. VAUQUELIN. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Aus der wässrigen Lösung fällt Chlorammonium Platinsalmiak, während Kochsalz gelöst bleibt. Aetzendes oder kohlens. Kali oder Natron geben mit der Lösung einen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Alkalis wieder löst. MUSSIN-PUSCHKIN (*Crell Ann.* 1800, 1, 91).

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.	MARIGNAC.
2 NaCl	117	20,75			} 55,71
Pt	198	35,06			
4 Cl	142	25,07			
6 H^2O	108	19,12	19,25	20	18,91
2NaCl,$PtCl^4$,$6H^2O$	565	100,00			

Fügt man zu wässrigem Wasserstoffplatinchlorid, welches keine freie Salzsäure hält, so viel Natron, daß die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt, und läßt freiwillig verdunsten, so bilden sich luftbeständige braungelbe und perlglänzende graue Blättchen, Lackmus nicht röthend, leicht, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich. Diese verlieren bei gelindem Erwärmen, unter gelber Färbung, 15 Proc. Wasser; beim Glühen lassen sie, außer Chlornatrium, 20 Proc. Platin. VAUQUELIN.

N. *Natriumplatinfluorid.* — Gummiartig, dunkelbraun. Zerfällt mit Wasser in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz. BERZELIUS.

O. *Salpetrigsaures Platinoxydul-Natron.* 2Na.O.NO,Pt.O^2.$(NO)^2$. — Beim Vermischen von wässrigem Natriumplatinchlorür mit salpetrigs. Natron entfärbt sich die Flüssigkeit und liefert beim Verdunsten neben Aetzkali zuerst Kochsalz, dann schwach gelbe, oktaedrische Krystalle, leicht in Wasser löslich, von neutraler Reaction. Das neben kohlens. Kali im Vacuum getrocknete Salz verliert nichts bei 100°. LANG (*Om nagra nya platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861, 43; *J. B.* 1861, 318).

	Bei 100°.		Lang.
Na^2O	62	14,49	15,35
PtO	214	50,00	49,23
2 N^2O^3	152	35,51	
2Na.O.NO,Pt.O^2.$(NO)^2$	428	100,00	

P. *Salpetersaures Platinoxyd-Natron.* — *Basisch.* — Fällt beim Versetzen des salpeters. Platinoxyds mit Natron nach dem zuerst sich abscheidenden reinen Hydrat nieder. Wird beim Trocknen weiß. Berzelius.

Q. *Platinchlorürschwefligsaures Natron mit Salmiak.* — Man neutralisirt die saure Verbindung Cl.Pt.O.SO.O.H,2NH^4Cl (III, 1132) mit kohlensaurem Natron und dampft ohne jede Erwärmung zur Syrupdicke ein. Hierbei gesteht das Ganze zur sehr zerfließlichen Krystallmasse, die, zwischen Papier gepreßt, beim Umkrystallisiren feine glänzende orangefarbene Nadeln liefert. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 100° alles Wasser. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 159, 117; *J. B.* 1871, 347).

	Neben Vitriolöl.		Birnbaum.
Na	23	4,98	4,8
Pt	198	42,90	42,1
2 NH^4; 3Cl; SO^3	222,5	48,22	
H^2O	18	3,90	3,9
Cl.Pt.O.SO.O.Na,2NH^4Cl,H^2O	461,5	100,00	

Platin und Lithium.

Lithiumplatinchlorid. — Schießt aus der sehr conc. Lösung beim Verdunsten neben Vitriolöl in großen, breitblättrig übereinandergelagerten, orangegelben Krystallen an, welche an der Luft verwittern [sowohl Topsöe wie ich erhielten ein (anderes?) äußerst zerfließliches Salz. S. M. J.] und dabei matt werden. — Verliert bei 180° das Wasser. — Leicht in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht in Aether löslich. Verhält sich sonst wie das Natriumsalz. Scheibler (*J. pr. Chem.* 67, 485).

			Scheibler.
2 Li	14	2,63	2,67
Pt	198	37,15	36,64
6 Cl	213	39,96	
6 H^2O	108	20,26	19,81
2LiCl,$PtCl^4$,6H^2O.	533	100,00	

Platin und Barium.

A. *Platinbarium.* — Platin schmilzt mit gleichviel Barium vor dem Knallgasgebläse zu einem bronzefarbenen Metall zusammen, welches in 24 Stunden zu einem röthlichen Pulver zerfällt. Clarke (*Gilb.* 62, 372). — Wendet man bei Darstellung von Barium durch Elektrolyse von Chlorbarium nach II, 255 [3] einen Platindraht als negativen Pol an, so wird Platinbarium als gelbe spröde Legirung erhalten, welche das Wasser langsam unter Ausscheidung von pulvrigem Platin zersetzt. Matthiessen (*Chem. Soc. Qu. J.* 8, 294; *J. B.* 1855, 323).

B. *Platinoxyd-Baryt.* — Salpeters. Baryt greift die Platingefäße beim Schmelzen an. — Fällt bei starker Uebersättigung eines Platinoxydsalzes mit Baryt nieder.

Hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in ein Gemenge von Platin und Baryt zerfällt. BERZELIUS (*Lehrb.*). — Die salzsaure Platinlösung verhält sich gegen Baryt im Dunkeln und im Lichte, wie gegen Kalk (III, 1056), und liefert eine der HERSCHEL'schen ganz ähnliche Verbindung. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER. — Nach TOPSÖE (*Tidsskr. for Phys. og Chem.* 7, 321, 1868; *J. B.* 1870, 386) bleibt die Lösung von Wasserstoffplatinchlorid nach Zusatz von nicht überschüssigem Barytwasser in der Kälte vollständig klar; beim Erwärmen scheidet sie verschiedenfarbige, flockige oder krystallische Niederschläge ab, wahrscheinlich lose Verbindungen von Platinoxydbaryt mit Platinoxydhydrat, deren verschiedene Zusammensetzung und Aussehen von der Barytmenge und der Concentration abhängt. Bei so viel Barytwasser, daß die Flüssigkeit zwar in der Kälte alkalisch, nach dem Sieden aber neutral oder sauer reagirt, erhält man röthlichgelbe flockige amorphe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung. Bei sehr überschüssigem Barytwasser, so daß die Lösung auch nach dem Sieden stark alkalisch bleibt, erhält man stets dieselbe Verbindung, aus verdünnten Lösungen als gelblich weißen voluminösen Niederschlag, aus seidenglänzenden Schuppen bestehend, aus conc. als dichte, strohgelbe, aus mikroskopischen, stern- oder federförmig geordneten Krystallgruppen bestehende Fällung. Diese Verbindung ist in Wasser, Baryt oder Natron äußerst schwer, in Säuren leicht löslich; Essigsäure greift in der Kälte nicht an, in der Hitze zerlegt sie in essigs. Baryt und Platinoxydhydrat. Sie verändert sich nicht bei 100°, wird aber bei 300 bis 400° unter Wasserverlust schwarzbraun, ist dann in verdünnter Salpetersäure unlöslich geworden, löst sich aber selbst nach schwachem Glühen leicht in Salzsäure mit gelber Farbe. Sie hält 42,88 bis 43,25 Proc. Platin, 32,43 bis 33,1 Proc. Baryt und verliert bei 300° etwa 10 Proc. Wasser. Hieraus berechnet TOPSÖE die Zusammensetzung $Ba.O^2.PtO, 4H^2O$ (Rechn. 43,52 Pt, 33,64 BaO und [für 3 At. H^2O] 11,87 H^2O). — Nach JOHANNSEN (*Ann. Pharm.* 155, 204; *J. B.* 1870, 387) ist jedoch der bei überschüssigem Baryt durch Kochen erzeugte gelbe Niederschlag chlorhaltig (gef. 42,71 bis 43,68 Proc. Pt, 33,18 bis 34,26 BaO, 4,75 bis 6,44 Cl und 10,92 bis 11,58 H^2O [dieses sind mit Ausnahme des Chlors fast TOPSÖE's Zahlen]). Bei überschüssigem Platinchlorid enthält der Niederschlag nach JOHANNSEN 48,64 Proc. Pt, 9,15 Cl, 9,05 H^2O, 27,28 BaO (TOPSÖE fand in einem ähnlich dargestellten Niederschlage im Mittel 49,1 Proc. Pt, 28,34 BaO, 2,43 bei 100° entweichendes H^2O). — Im directen Sonnenlichte erzeugt überschüssiges Barytwasser im Wasserstoffplatinchlorid einen rein gelben, alles Platin enthaltenden Niederschlag. Im zerstreuten Tageslicht bildet er sich weit langsamer und setzt sich größtentheils in harten Krystallwarzen an den Gefäßwänden fest. Er hält in beiden Fällen auf 4 At. Pt, 4 Ba, 4 Cl, 10 O, 11 H^2O (gef. in der durch directes Sonnenlicht gebildeten Verbindung im Mittel: 43,05 Proc. Pt; 7,47 Cl, 11,01 H^2O, 33,07 BaO; in der durch zerstreutes Licht gebildeten im Mittel: 42,50 Proc. Pt, 7,63 Cl, 10,68 H^2O, 34,11 BaO; Rechn. 43,03; 7,71; 10,76; 33,27). Reicht der Baryt nicht aus, um alles Platin zu fällen, so ist der Niederschlag dunkler und von anderer Zusammensetzung. Er hielt (Flocken) 42,70 Proc. Pt, 8,93 Cl, 10,00 H^2O und (krystallisch) im Mittel 42,43 Pt, 9,05 Cl, 10,68 H^2O, 33,45 BaO (Rechn. für $Pt^5Ba^5Cl^6O^{12}, 13H^2O$: 42,85, 9,19, 10,11, 33,07). JOHANNSEN.

C. *Schwefelsaurer Platinoxyd-Baryt.* — Chlorbarium erzeugt in schwefels. Platinoxyd einen braunen geschmacklosen Niederschlag, welcher in der Glühhitze bloß Wasser entwickelt, nicht durch Alkalien zersetzbar ist, sich in erhitzter Schwefelsäure oder Salpetersalzsäure, aber nicht in Wasser und kochender Salz- oder Salpetersäure löst. E. DAVY. — Mischt man Chlorbarium mit Wasserstoffplatinchlorid und fügt Schwefelsäure hinzu, so fällt mit dem schwefels. Baryt alles Platinoxyd nieder. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 376).

D. *Bariumplatinjodid.* — Dem Natriumsalz ähnlich, etwas weniger zerfließlich. LASSAIGNE.

E. *Bariumplatinbromid.* — Rothe Säulen, in trockner Luft beständig. BONSDORFF. — Beim Neutralisiren von Wasserstoffplatinbromid mit kohlens. Baryt und Verdunsten neben Vitriolöl erhält man rothbraune, wahrscheinlich monoklinische Tafeln, in feuchter Luft zerfließlich, in kalter

Winterluft ziemlich beständig. Verliert alles Wasser bei 120°. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 130; *J. B.* 1868, 275).

			TOPSÖE (Mittel).
Ba	137	13,77	13,81
Pt	198	19,90	19,98
6 Br	480	48,24	48,37
10 H^2O	180	18,09	17,83
$BaBr^2,PtBr^4,10H^2O$	995	100,00	99,99

F. *Bariumplatinchlorür.* — Beim freiwilligen Verdunsten des mit kohlens. Baryt gesättigten Wasserstoffplatinchlorürs schießt zuerst Chlorbarium an, dann krystallisiren aus der sehr conc. Flüssigkeit sehr schöne, schiefe 4-seitige Prismen, etwas dunkler als das Kaliumsalz. — Völlig luftbeständig. Verliert bei 100° 7,09 Proc. Wasser (2 At. = 6.77), bei 150° noch 3,66 Proc. (1 At. = 3,39). — Sehr leicht in Wasser löslich, jedoch wie es scheint schwieriger als Bariumplatinchlorid. Liefert mit Ammoniak MAGNUS' Salz (III, 1124). LANG (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1861, 228; *J. B.* 1862, 230).

			LANG (Mittel).
Ba	137	25,83	25,68
Pt	198	37,27	36,90
4 Cl	142	26,73	27,06
3 H^2O	54	10,17	10,44
$BaCl^2,PtCl^2,3H^2O$	531	100,00	100,08

G. *Bariumplatinchlorid.* — Man läßt ein Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid mit überschüssigem Chlorbarium freiwillig verdunsten, zieht die gebildeten Krystalle mit wenig kaltem Wasser aus, wobei Chlorbarium zurückbleibt, läßt verdunsten, zieht nochmals mit kaltem Wasser aus und verdunstet wieder. BONSDORFF. Auch so hält das Salz stets Chlorbarium beigemengt, da es sich beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt. TOPSÖE (*Privatmittheilung*). S. M. J. — Luftbeständige, wasserhaltende, rhombische Säulen mit Winkeln von 107 und 73°. BONSDORFF. Monoklinische Säulen und Tafeln. Vorherrschend die Basis 0P (c) und das Orthopinakoid ∞P$\bar{\infty}$ (a). Ferner die Flächen: —P (p), +P (n), P∞ (e). Selten —½P$\bar{\infty}$ (s). Ausgezeichnet spaltbar parallel der Basis. Gemessen: a : c = *102°16'; s : c = 147°15' (ungef.); a : e = 96°53'; a : n = *127°17'; e : n oben = 135°51'; c : e oben = 124°16'; n : n = 97°6'; n : p = 82°51'; c : p = 72°21'; c : n = 107°41'. Optische Axen in der Symmetrieebene. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Förh.* 1868, 142; *J. B.* 1868, 273. — *Wien. Akad. Ber.* 69, [2] 15. Am letzteren Orte die genaueren Messungen). Hellgelb, BERZELIUS, pomeranzengelb, BONSDORFF. Sie verwittern bei 70° zu einem undurchsichtigen Pulver (unter Verlust von 5 At. Wasser, S. M. J.), welches erst in stärkerer Hitze (in trocknem Luftstrom schon unter 100°, S. M. J.) den Rest des Wassers verliert. Beim Glühen bleibt Platin mit Chlorbarium. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 250).

			BONSDORFF.	TOPSÖE.	JÖRGENSEN.
$BaCl^2$	208	31,71	31,52	31,80	31,72
Pt	198	30,18	30,01	30,28	30,20
4 Cl	142	21,65			
5 H^2O	90	13,72	14,51		13,87
H^2O	18	2,74			2,79
$BaCl^2,PtCl^4,6H^2O$	656	100,00			

BONSDORFF gab dem Salz $4H^2O$. Seine eigene Analyse zeigt jedoch, daß sein Salz 3,79 Proc. wasserhaltiges Chlorbarium enthielt, die oben abgerechnet sind. Das von TOPSÖE (*Privatmittheilung*) analysirte Salz hielt 2,63 Proc. Chlorbarium (oben in Abrechnung gebracht). Meine Analyse bezieht sich auf das von TOPSÖE gemessene Salz. Es hielt 1,36 Proc. wasserhaltiges Chlorbarium (oben abgerechnet); die 2,79 Proc. Wasser sind als solches gewogen. S. M. J.

H. *Salpetrigsaurer Platinoxyd-Baryt.* — Durch Zersetzen des Silbersalzes mit Chlorbarium und Verdunsten in gelinder Wärme. — Farblose Oktaeder, in kaltem Wasser träge (jedoch leichter als das Kalisalz), in heißem leicht löslich. — Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Aetzkali im Vacuum, bei 100° dagegen alles Wasser. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861. 44; *J. B.* 1861, 319).

	Lufttrocken.		LANG (Mittel).
BaO	153	26,73	26,72
PtO	214	37,33	37,54
2 N^2O^3	152	26,52	
3 H^2O	54	9,42	9,29
$Ba.O^2.(NO)^2,Pt.O^2.(NO)^2,3H^2O$	573	100,00	

J. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligsaurem Baryt.* — a. *Sulphite of barium and platosammine.* CLEVE. — Salpetersaurer Baryt giebt mit dem Platosammoniumsalz $[2NH^3, Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099, R, b) einen farblosen Niederschlag von mikroskopischen farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Läßt, mit Schwefelsäure verdampft und geglüht, 73,95 (Rechn. 73,93) Proc. Platin und schwefels. Baryt. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 26).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE.
$N^2H^{12}O^9$	184	31,57	
Pt	198	33,95	32,33
Ba	137	23,50	23,97
2 S	64	10,98	11,14
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Ba,3H^2O$	583	100,00	

b. *Sulphite of barium and platosemidiammine.* CLEVE. — Aus Chlorbarium und dem Platosemidiammoniumsalz $2[NH^4]^2.O^2.SO, [2NH^3, Pt].O^2.SO$ (III, 1099, R, a) erhält man eine gelatinöse, bald feinkörnig werdende Fällung, mit kaltem Wasser zu waschen, getrocknet der Magnesia alba ähnlich. CLEVE (*a. a. O.*, 52).

	Bei 100.		CLEVE.
$N^2H^8O^{10}$	196	25,57	
Pt	198	25,99	25,91
2 Ba	274	35,87	35,60
3 S	96	12,57	12,36
$Ba.O^2.SO,[2NH^3,Pt].O^2.(SO),H^2O$	764	100,00	

Platodiammoniumchlorid-Chlorbarium scheint nicht darstellbar zu sein. BUCKTON.

K. *Platinchlorürschwefligsaurer Baryt mit Chlorbarium und Chlorammonium.* — Neutralisirt man die Verbindung $Cl.Pt.O.SO.O.H,2NH^4Cl$ (III, 1132) mit Baryt, so entsteht ein Niederschlag, der beim Mischen der Flüssigkeit größtentheils wieder verschwindet. Die neutrale Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten allmählich schwefligs. Baryt ab, der je-

doch auch Platin und schwefels. Baryt hält; zuletzt erhält man schöne rothgelbe, zu Warzen vereinigte, kleine Krystallblättchen, die, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° alles Wasser verlieren. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 159, 118; *J. B.* 1871, 348).

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
2 Ba	274	16,86	16,66
6 NH^4	108	6,64	
3 Pt	594	36,56	36,15
3 SO^3	240	14,77	14,90
10 Cl	355	21,85	21,20
3 H^2O	54	3,32	3,85
$\frac{Cl.Pt.O.SO.O.}{Cl.Pt.O.SO.O.}$Ba,Cl.Pt.O.SO.O.Ba.Cl,6$NH^4$Cl,3$H^2O$	1625	100,00	

Platin und Strontium.

A. *Platinoxyd-Strontian.* — Wie Platinoxyd-Baryt.

B. *Strontiumplatinbromid.* — Wie Bariumplatinbromid. — Dünne Tafeln, etwas heller als das Bariumsalz, wenig zerfließlich. TOPSÖE (*Overs. over Vid. Selsk. Forh.* 1868, 131).

			TOPSÖE.
Sr	87,6	9,27	8,94
Pt	198	20,94	19,70
6 Br	480	50,76	50,27
10 H^2O	180	19,03	
$SrBr^2,PtBr^4,10H^2O$	945,6	100,00	

C. *Strontiumplatinchlorid.* — Wie das Bariumsalz. — Rhombische Säulen von etwa 93 und 87°; oft feinstrahlige Masse. Luftbeständig, in der Wärme verwitternd, höchst löslich in Wasser. v. BONSDORFF.

			BONSDORFF.
$SrCl^2$	158,6	24,72	24,64
$PtCl^4$	340	52,86	52,52
8 H^2O	144	22,42	22,84
$SrCl^2,PtCl^4,8H^2O$	642,6	100,00	100,00

Platin und Calcium.

Ueber s. g. Platinoxyd-Kalk s. D.

A. *Calciumplatinjodid.* — Aus Wasserstoffplatinchlorid mit überschüssigem Jodcalcium krystallisiren beim Verdunsten neben Vitriolöl äußerst schwierig kleine weiche undeutliche Krystallaggregate, selten zur Messung geeignet. — Rhomboedrische Combinationen des Rhomboeders R mit Endkanten von 106°31′ und des ersten spitzeren Rhomboeders —2R. Nicht zerfließlich, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. TOPSÖE (*Overs. over Vid. Selsk. Forh.* 1869, 86).

			TOPSÖE (Mittel).
Ca	40	3,28	2,86
Pt	198	16,24	16,65
6 J	762	62,59	62,63
12 H^2O	216	17,89	
$CaJ^2,PtJ^4,12H^2O$	1216	100,00	

B. *Calciumplatinbromid.* — Luftbeständige scharlachrothe Säulen, BONSDORFF. — Wie das Bariumsalz dargestellt. Zinnoberrothe undeutliche Krystallgruppen, von anscheinend monoklinischen Formen, deren Flächen jedoch immer matt, uneben und nicht deutlich begrenzt sind. Sehr leicht in Wasser löslich, jedoch ziemlich luftbeständig. TOPSÖE.

			TOPSÖE (Mittel).
Ca	40	4,29	4,32
Pt	198	21,15	21,07
6 Br	480	51,21	51,37
12 H^2O	216	23,35	
$CaBr^2,PtBr^4,12H^2O$	934	100,00	

C. *Calciumplatinchlorid.* — Bei freiwilligem Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Wasserstoffplatinchlorid und nicht überschüssigem Chlorcalcium erhält man Dendriten nebst braungelber gallertartiger Masse; hält das Gemisch überschüssiges Chlorcalcium, so liefert es bei gelinder Wärme deutliche Krystalle, die auf Papier von den zerfließenden Krystallen des Chlorcalciums befreit werden. — Kleine, schwach geschobene Säulen mit nur wenig schief aufgesetzten Endflächen, wohl isomorph mit dem Strontiumsalze. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Verlust des Krystallwassers zu einem gelben Pulver, welches an der Luft wieder sein Wasser aufnimmt. BONSDORFF. — Beim Verdunsten neben Vitriolöl erhielt TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 143) ein hellgelbes, schwach zerfließliches Salz, sehr schwierig in kleinen undeutlichen Krystallkörnern anschießend, zuweilen dünne Lamellen. Sehr weich, so daß die Krystalle beim Pressen sich vereinigen. Für die Analyse ließ TOPSÖE das Salz mehrere Tage bei gewöhnlicher Temp. zwischen Fließpapier liegen.

			BONSDORFF.				TOPSÖE (Mittel).
$CaCl^2$	111	18,64	19,45 *)	Ca	40	6,52	7,27
Pt	198	33,31	32,69	Pt	198	32,30	32,08
4 Cl	142	23,82	24,10	6 Cl	213	34,75	
8 H^2O	144	24,23	24,76	9 H^2O	162	26,43	
$CaCl^2,PtCl^4,8H^2O$	595	100,00	100,00	$CaCl^2,PtCl^4,9H^2O$	613	100,00	

*) Soll wohl 18,45 heißen. GMELIN. Diese Salze sind wohl identisch? S. M. J.

D. *Chlorhaltiger Platinoxyd-Kalk.* — a. HERSCHEL's *Niederschlag.* — Wässriges Wasserstoffplatinchlorid mischt sich im Dunkeln mit überschüssigem Kalkwasser ohne alle Fällung und setzt erst nach sehr langer Zeit einige Flocken ab. Im Sonnenlicht wird die Mischung sogleich milchig und giebt einen weißen pulvrigen, sich schnell absetzenden Niederschlag. Bei zu wenig Kalk ist er blaßgelb. Wie das farblose, wirkt das violette Licht, aber nicht das rothe oder gelbe; so bleibt das Gemisch klar, wenn es in einer Röhre in einem mit schwefels. Rosentinctur oder mit einer gelben Flüssigkeit gefüllten Gefäße dem Sonnenlichte dargeboten wird. HERSCHEL (*Phil. Mag. J.* 1, 58; *Schw.* 65, 262; *Ann. Pharm.* 3, 317). — Der Niederschlag ist gelbweiß, FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 252), fast weiß, JOHANNSEN (*Ann. Pharm.* 155, 204; *J. B.* 1870, 286). — Er verliert bei starkem Rothglühen in bedecktem Tiegel 25 Proc. Wasser und Sauerstoff und verwandelt sich in ein dunkelviolettes Pulver, welches sich mit Wasser stark erhitzt,

und aus welchem Salpetersäure den Kalk und das Chlorcalcium zieht, dunkelviolettes Platinoxydul (III, 1068) zurücklassend. W. Döbereiner (*Pogg.* 28, 180). — Salzsäure löst die Verbindung leicht auf. Salpetersäure löst sie im frischen Zustande völlig, im trocknen unter Zurücklassung von etwas Platinoxyd; mit dieser Lösung giebt salpeters. Silberoxyd einen pomeranzengelben, nicht in unterschwefligs. Alkalien löslichen Niederschlag. Herschel. Die Verbindung löst sich in der kleinsten Menge Salpetersäure, Salmiak fängt erst nach einigen Stunden an Platinsalmiak zu fällen, was mehrere Tage fortdauert. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 18). Durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser wird das Salz allmählich dunkelgelb, es gehen erhebliche Mengen von Kalk und Chlor, wenig Platin in Lösung, aber der Rückstand hält noch genug Calcium, um alles darin vorhandene Chlor zu binden. Johannsen.

	Bei 100°.		Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner.	Fr. Döbereiner.	Johannsen (Mittel).
2 CaO	112	14,88	12,66	12,68	15,29
2 Pt	396	52,59	53,02	62,38	52,62
3 O	48	6,37	8,64		
2 Cl	71	9,42	9,37	9,35	9,32
7 H^2O	126	16,74	17,65	17,37	16,17
	753	100,00	101,34	101,78	

Außerdem fand Johannsen 8,66 Proc. Sauerstoff (Rechn. 8,50) in der trocknen Verbindung. Obiges Atomverhältniß wird von Gmelin aus den Analysen von Weiss und Döbereiner berechnet.

b. Auch beim Erwärmen giebt das Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid und Kalkwasser einen Niederschlag, jedoch von anderem Verhältniß der Bestandtheile. Bei vorherrschendem Kalk hat er etwa dieselbe Farbe wie a, bei überschüssigem Wasserstoffplatinchlorid eine dunklere; auch die Flüssigkeit nimmt in letzterem Falle eine dunklere Farbe an. Gef. in dem mit überschüssigem Kalk erhaltenen Niederschlage: 16,22 Proc. CaO, 53,85 Pt, 4,45 Cl; in dem mit überschüssigem Platinchlorid gebildeten: 9,18 Proc. CaO, 60,46 Pt, 6,73 Cl, 13,76 H^2O. Johannsen.

E. *Platinchlorürschwefligsaurer Kalk mit Chlorammonium?* — Beim Neutralisiren der Verbindung Cl.Pt.O.SO.O.H,2NH⁴Cl (III, 1132) mit kohlens. Kalk und vorsichtigem Eindampfen erhält man eine verfilzte Masse feiner Nadeln, die auf 1 At. Platin 0,99 At. Calcium halten. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 159, 118) schließt hieraus, das Salz sei Cl.Pt.SO.O.Ca.O.SO.Pt.Cl, läßt aber unentschieden, ob noch Salmiak oder Wasser vorhanden sind.

Platin und Magnesium.

A. *Magnesiumplatinjodid.* — Krystallisirt, wie das Calciumsalz dargestellt, ungemein leicht in großen, selten symmetrisch ausgebildeten Krystallen des rhomboedrischen Systems. Combinationen des Rhomboeders R mit Polkantenwinkeln von 76°24′ und —¹/₂R, 0R und ∞P2. 0R : R = 114°52′; ∞P2 : R = 141°47′. Häufig geben zwei ausgedehntere parallele Rhomboederflächen den Krystallen monoklinen Habitus. Die Flächen des ersten stumpferen Rhomboeders, der Basis und der zweiten Säule stets nur untergeordnet. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 88). Spec. Gew. etwa 3,458. Topsöe (*Tidsskr. for Phys. og Chem.* 9, 231).

			Topsöe (Mittel).
Mg	24	2,09	2,27
Pt	198	17,24	16,88
6 J	762	66,53	66,95
9 H^2O	162	14,14	
$MgJ^2,PtJ^4,9H^2O$	1146	100,00	

B. *Magnesiumplatinbromid.* — Wasserhaltende, ziemlich luftbeständige, dunkelscharlachrothe Säulen. Bonsdorff. — Krystallisirt ungemein leicht, sowohl beim Erkalten wie beim Verdunsten neben Vitriolöl in großen, rubinrothen Krystallen des rhomboedrischen Systems. Combinationen von R mit Endkanten von 114°12′, dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2 und dem ersten spitzeren Rhomboeder —2R. — ∞P2 : —2R = *132°29′; R : ∞P2 = 122°54′. Hauptrhomboeder vorherrschend, die übrigen Formen untergeordnet. Krystalle oft verzerrt und besonders durch vorherrschende Entwicklung zweier paralleler Rhomboederflächen tafelartig. Spec. Gew. 2,802. Topsöe (*Tidskr. for Phys. og Chem.* 8, 17). Die ziemlich luftbeständigen Krystalle zerfallen neben Chlorcalcium schnell zu orangerothem Pulver unter Verlust von 12,66 Proc. Wasser (6 At. = 11,77) und verändern dann ihr Gewicht nicht mehr bei 120°. Bei 180° verlieren sie das übrige Wasser unter Zersetzung und dunkelbrauner Färbung. Topsöe (*Overs. over Vid. Selsk. Forh.* 1868, 133).

			Topsöe.
Mg	24	2,62	3,37
Pt	198	21,53	21,55
6 Br	480	52,32	52,40
12 H^2O	216	23,53	
$MgBr^2,PtBr^4,12H^2O$	918	100,00	

C. *Magnesiumplatinchlorid.* — a. $MgCl^2,PtCl^4,6H^2O$. — Die wässrige Lösung der beiden Chlormetalle liefert bei freiwilligem Verdunsten luftbeständige röthlichgelbe, regelmäßig 6-seitige Säulen und zu seidenglänzenden Büscheln vereinigte Nadeln. Diese verlieren beim Erhitzen 4 At. Wasser, und zerfallen zum gelbbraunen Pulver, welches an der Luft wieder Wasser anzieht und die frühere Färbung erhält, und welches sich in Wasser unter Wärmeentwicklung löst. Bonsdorff. — Nach Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 145) bildet sich dieses Salz, sowohl bei den genau berechneten Mengen, als auch bei Ueberschuß des einen Bestandtheils, nur bei etwas höherer Temp. als b, oder wenn die gesättigte Lösung langsam bis etwa 20° erkältet wird. Hellgelbe, undurchsichtige Krystalle des rhomboedrischen Systems, die Flächen gewöhnlich matt und mit kleinen Krystallen von b überzogen. Sie zerfallen schnell an der Luft unter Aufnahme von Wasser zu blaßgelbem Pulver. Combinationen des zweiten Prismas ∞P2 mit einem Rhomboeder R, dessen Endkanten 127°17′ messen. — R : ∞P2 = 116°16′. Die Prismenflächen meist vorherrschend. Mitunter bekommen die Krystalle durch vorherrschende Entwicklung eines parallelen Flächenpaars tafelförmigen Habitus. Spec. Gew. 2,437. Topsöe (*Tidskr. for Phys. og Chem.* 8, 213).

b. $MgCl^2,PtCl^4,12H^2O$. — Wird aus derselben Lösung wie a, aber bei niedriger Temp. erhalten. Die gleichfalls rhomboedrischen Krystalle sind dunkler als a, haben spiegelnde Flächen und sind luftbeständig. Sie zerfallen bei 100° unter Verlust von 17,24 Proc. Wasser (6 At. = 16,59)

zu hellgelbem Pulver von a. Spec. Gew. 2,060. TOPSÖE (*Tidskr. for Phys. og Chem.* 8, 17). Vorherrschend sind stets die Flächen des Rhomboeders R mit Polkanten von 113°40′, untergeordnet die Flächen des Prismas zweiter Ordnung ∞P2, mitunter auch das erste spitzere Rhomboeder —2R, dessen Polkantenwinkel = 84°51′. — ∞P2 : —2R = 132°24′; R : —2R = *139°36′; ∞P2 : R = 123°10′. Gewöhnlich sind die Krystalle unvollkommen ausgebildet und stark verzerrt durch ausgedehntere Entwicklung zweier paralleler Rhomboeder- oder Prismenflächen. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 146).

	a.		BONSDORFF.
$MgCl^2$	95	17,48	18,08
$PtCl^4$	340	62,61	61,09
6 H^2O	108	19,91	20,83
$MgCl^2,PtCl^4,6H^2O$	543	100,00	100,00

b.			TOPSÖE.
Mg	24	3,69	3,70
Pt	198	30,41	29,80
6 Cl	213	32,72	32,72
6 H^2O	108	16,59	17,24
6 H^2O	108	16,59	
$MgCl^2,PtCl^4,12H^2O$	651	100,00	

D. *Platinchlorürschwefligs. Magnesia mit Salmiak?* — Wie das entsprechende Kalksalz (III, 1180). Von prachtvollem Atlasglanz. Hält auf 2 At. Platin 1 At. Magnesium. BIRNBAUM.

Platin und Cerium.

Ceriumchlorür-Platinchlorid. — a. $4CeCl^2,3PtCl^4,36H^2O$. — Krystallisirt nur aus syrupdicker Lösung und löst sich bei der geringsten Temperaturerhöhung. — Orangerothe Oktaeder des tetragonalen Systems. Combinationen der Pyramide P (p), des Prismas erster Ordnung ∞P (s) und des basischen Pinakoids 0P (o). — Gemessen: p : p Seitenkante = 115°48′; o : p = 122°6′; s : o = 90° etwa; s : p = 148°30′ etwa; p : p Endkante = 106°34′. Deutlich basisch spaltbar. Optisch einaxig, positiv. TOPSÖE (*Bihang till Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, *No.* 5, 10). MARIGNAC's Messungen (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, 65) gaben hiermit übereinstimmende Resultate. Zerfließt in feuchter Luft leichter als das Lanthan- und Didymsalz, MARIGNAC, selbst in trockner Winterluft, TOPSÖE, verwittert im warmen Zimmer bei kaltem trocknem Wetter. Verliert bei 100° die Hälfte des Wassers (gef. 14,29; Rechn. 14,00). MARIGNAC. Sehr leicht in Weingeist löslich. — b. $2CeCl^2,PtCl^4,8H^2O$. — Bei ziemlich starkem Eindampfen der [wohl überschüssiges Cerchlorür haltenden] Lösung erhält man beim Erkalten orangefarbene Krystalle, leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Sie schmelzen im Wasserbade und zerfließen an feuchter Luft. Aus der weingeistigen Lösung erhält man neben Chlorcalcium schön ausgebildete, rechtwinklige Prismen. HOLZMANN (*J. pr. Chem.* 84, 80).

	a.		MARIGNAC.	JOLIN.
4 Ce	365,6	15,77	15,96	17,27
3 Pt	594	25,63	25,19	24,14
20 Cl	710	30,64		29,54
36 H^2O	648	27,96		
$4CeCl^2,3PtCl^4,36H^2O$	2317,6	100,00		

b.			HOLZMANN (Mittel).
2 Ce	182,8	22,72	22,64
Pt	198	24,44	24,45
8 Cl	284	35,06	34,69
8 H^2O	144	17,78	
$2CeCl^2,PtCl^4,8H^2O$	808,8	100,00	

Die Mutterlauge von MARIGNAC's Salz a hielt mehr als 2 At. Platin auf 1 At. Cerium. — Das Salz ist nach JOLIN (bei TOPSÖE) $3CeCl^2, 2PtCl^4, 26H^2O$ (Rechn. 16,77 Proc. Ce, 24,22 Pt u. 30,39 Cl), oder nach JOLIN's späterer Annahme (*Bull. soc. chim.*

[2] 21, 534), wenn Cerchlorür mit Cleve = $CeCl^3$, Ce = 137,3 genommen wird, $CeCl^3$, $PtCl^4$, $13H^2O$ (Rechn. 16,86 Proc. Ce, 24,19 Pt, 30,36 Cl, 44,96 [gef. 44,32] CeO^2 u. Pt). Von diesem Wasser gehen nach Jolin neben Vitriolöl 14,15 Proc. ($6^1/_2$ At. = 14,29), bei 110° 20,04 Proc. fort ($9H^2O$ = 19,79).

Platin und Lanthan.

Lanthanchlorür-Platinchlorid. — In allen Beziehungen dem Ceriumsalz a ähnlich, nur verwittert es leichter. Die Mutterlauge von einer Darstellung hielt 3 At. Platin auf 1 Lanthan, sie gab keine deutlichen Krystalle mehr. Verliert bei 100° im Mittel 13,95 Proc. Wasser ($18H^2O$ = 13,97). Marignac. Auch die von Cleve untersuchten Krystalle zeigten sich, obwohl schlecht ausgebildet, mit dem Ceriumsalz a völlig übereinstimmend. Topsöe (*Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, *No.* 5, 1874).

			Marignac (Mittel).	Cleve. früher.	Cleve. später.
4 La	370	15,93	15,68	16,81	16,96
3 Pt	594	25,58	25,54	24,08	23,79
20 Cl	710	30,58			
36 H^2O	648	27,91			
$4LaCl^2,3PtCl^4,36H^2O$	2322	100,00			

Cleve giebt die Formel $3LaCl^2$, $2PtCl^4$, $26H^2O$ (Rechn. 24,18 Proc. Pt, 16,94 La), später (*Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, *No.* 7; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 196) die Formel $LaCl^3$, $PtCl^4$, $13H^2O$, welche das Atomgewicht 139 für La, die Formel $LaCl^3$ für Lanthanchlorür voraussetzt (Rechn. 16,91 Proc. La, 24,16 Pt, 58,69 $La^2O^3,3SO^3$ u. Pt [gef. 58,22]). Von diesen 13 At. Wasser gehen 5 neben Vitriolöl, 9 bei 100 bis 110° fort (gef. 10,82 u. 19,64; Rechn. 10,98 u. 19,77). Cleve. Marignac (*Arch. scienc. phys. natur.* 50, 212) tritt später Cleve's Formel bei.

Platin und Didym.

Didymchlorür-Platinchlorid. — a. $4DiCl^2$, $3PtCl^4$, $36H^2O$. — In allen Beziehungen dem Ceriumsalz a ganz ähnlich, jedoch weniger zerfließlich als dieses, weniger leicht verwitternd als das Lanthansalz. Verliert bei 100° 12,67 Proc. Wasser ($18H^2O$ = 13,89). Marignac. — b. $3DiCl^2,2PtCl^4,21H^2O$. — Krystallisirt neben Vitriolöl in orangefarbenen Prismen, welche im Exsiccator 7,36 Proc. Wasser verlieren. Cleve (*Bull. soc. chim.* [2] 21, 247). Nicht isomorph mit dem Lanthan- oder Cersalz und nicht optisch einaxig. Topsöe.

a.			Marignac.
4 Di	384	16,44	17,32
3 Pt	594	25,42	25,68
20 Cl	710	30,40	
36 H^2O	648	27,74	
$4DiCl^2,3PtCl^4,36H^2O$	2336	100,00	

b.			Cleve (Mittel).
3 Di	288	18,47	18,65
2 Pt	396	25,40	25,03
14 Cl	497	31,88	31,30
21 H^2O	378	24,25	
$3DiCl^2,2PtCl^4,21H^2O$	1559	100,00	

Das von Marignac analysirte Salz a war etwas verwittert. — Cleve giebt jetzt die Formel $DiCl^3$, $PtCl^4$, $11H^2O$. Für Di = 147 wird die Rechnung : 18,57 Proc. Di, 25,01 Pt, 31,40 Cl, 61,76 Di^2O^3, $3SO^3$ und Pt (gef. 62,33), ferner 3 At. H^2O = 6,82 Proc.

Platin und Yttrium.

Yttriumplatinchlorid. — Große dunkelorangegelbe, wohl ausgebildete Krystalle, die sehr leicht zerfließen. Cleve (*Bull. soc. chim.* [2] 21, 345). Unzweifelhaft optisch zweiaxig, monoklinisch. Topsöe.

			Cleve (Mittel).
6 Y	360	10,52	10,53
5 Pt	990	28,93	28,81
32 Cl	1136	33,20	32,45
52 H^2O	936	27,35	
$6YCl^3,5PtCl^4,52H^2O$	3422	100,00	

Cleve (*Privatmittheilung*). — Später giebt Cleve (*a. a. O.*) für Y = 89,55 und Yttriumchlorür = YCl^3 die Formel $4YCl^3$, $5PtCl^4$, $52H^2O$ (Rechn. 10,47 Proc. Y, 28,95 Pt, 33,21 Cl, 42,23 Y^2O^3 u. Pt (gef. 42,03), 56,26 $Y^2O^3,3SO^3$ u. Pt (gef. 56,47). 9,66 Proc. = 18 At. Wasser (Rechn. 9,47) gehen neben Vitriolöl fort.

Platin und Erbium.

Erbiumplatinchlorid. — Große, sehr zerfließliche Tafeln, welche neben Schwefelsäure 7,75 Proc. Wasser (3 At. = 6,62) verlieren. Cleve (*Bihang ectr No.* 12; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 345).

			Cleve.
Er	170,55	20,93	21,02
Pt	198	24,29	23,71
7 Cl	248,2	30,44	
11 H^2O	198	24,34	
$ErCl^3,PtCl^4,11H^2O$	814,75	100,00	

Das Salz lieferte 62,47 Proc. $Er^2O^3,3SO^3$ u. Pt (Rechn. 62,89). Cleve.

Platin und Beryllium.

Berylliumplatinchlorid. — Krystallisirt sehr leicht aus der conc. Lösung als orangefarbenes Krystallpulver oder bei langsamer Krystallisation in kurzen, anscheinend quadratischen Prismen mit Winkeln von 90 und 135°, seltener in Oktaedern. J. Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 827; *J. B.* 1870, 318). Tetragonal. Kurze symmetrische achtseitige Säulchen mit vorwaltend entwickelter Basis, die Combinationen von 0P, ∞P und ∞P∞ sind. Optisch einaxig, negativ. Rumpf (*Deutsche Ges. Ber.* 6, 1289). Das Salz hält 8 At. Wasser, Marignac (*Arch. des sciences phys. et nat.* 1870, 374), Thomsen (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 75), von welchen 4 bei 120° entweichen; der Rückstand läßt sich dann auf etwa 200° erhitzen ohne weiteren Wasserverlust. Thomsen. Das Salz hält 8 At. Wasser, verliert bei 100° die Hälfte des Wassers, dann bis 150° nicht mehr (Gewichtsverlust bei 150° 12,94 Proc., $4H^2O$ = 12,76); über 150° entweichen Wasser und Salzsäure. Welkow (*Deutsche Ges. Ber.* 6, 1288). Zerfließlich in feuchter, beständig in trockner Luft. Thomsen. Welkow. Sehr leicht in Wasser, Thomsen, ziemlich leicht in Weingeist, nicht in Aether löslich. Welkow.

			Welkow (Mittel).
Be	9,4	1,67	1,84
Pt	198	35,08	34,37
6 Cl	213	37,74	37,11
8 H^2O	144	25,51	25,63
$BeCl^2,PtCl^4,8H^2O$	564,4	100,00	98,95

Platin und Aluminium.

A. *Schwefelsaure Platinoxyd-Thonerde.* — Wässriges Chloraluminium erzeugt in schwefels. Platinoxyd einen braunen, gallertartigen Niederschlag, welcher zu einem luftbeständigen schwarzen glänzenden Pulver austrocknet, welches in der Glühhitze bloß Wasser, gegen 27 Procent betrageud, entwickelt, und nicht in Wasser und in kalten Mineralsäuren, höchst wenig in erhitzten löslich ist. E. Davy.

B. *Aluminiumplatinchlorid.* — Aus wässrigem Chloraluminium und nicht überschüssigem Wasserstoffplatinchlorid bildet sich neben Vitriolöl gewöhnlich zuerst eine citrongelbe, strahlige Masse, die, durch Anhauchen zu theilweisem Zerfließen gebracht, größere citrongelbe, vier- oder sechsseitige Säulen mit schiefer Endfläche oder Tafeln erzeugt. Salm-Horstmar (*Pogg.* 99, 638; *J. B.* 1856, 413). Welkow (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 304) löst Aluminium in Salzsäure, versetzt mit genügendem Wasserstoffplatinchlorid und erhält neben Vitriolöl halbzolllange orangegelbe Säulen. — Triklinische, sehr unsymmetrische säulenförmige Krystalle. $\infty P'\bar{2}$ (N), $\infty P'\bar{3}$ (R), $\infty 'P$ (m) und $'P'\bar{\infty}$ (d) herrschen vor, außerdem $\infty P\bar{\infty}$ (a), $\infty P\breve{\infty}$ (B), $\infty P'$ (M), $\infty 'P$ (m), $\infty 'P\bar{2}$ (n), $\infty 'P\bar{3}$ (r), $^1/_2 'P$ (t), $'P\bar{3}/_2$ (p), $3'P\bar{3}$ (s). Die Messungen wegen hygroskopischer Eigenschaften auf 1° unsicher. a : B = 91°53′; a : d unten = 117°; B : s = 113°13′; B : p = 117°34′; B : t = 110°15′; n : d = 111°33′; M : p = 100°4′; m : t = 114°25′; m : s = 138°52′; a : M = 123°19′; a : R = 152°45′; a : r = 152°18′; R : d = 116°51′; r : d = 114°57′; d : p = 120°29′; d : t = 134°28′; d : s = 93°22′; a : N = 142°20′; a : n = 141°40′; N : d = 114°6′; a : m = 122°; M : d = 107°12′; m : d = 103°36′; r : p = 124°34′; r : t = 110°35′; n : s = 148°52′; a : d = 119°30′; B : d = 92°8′; B : M = 147°34′; M : N = 160°59′; n : r = 169°22′. Schrauf (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 304). Langsam zerfließlich, Salm-Horstmar, ziemlich luftbeständig, in trockner Luft haltbar. Welkow. — Wird bei mäßigem Erhitzen schwarz, beim Erkalten roth. Salm-Horstmar. Schmilzt bei 52° und erstarrt bei derselben Temp. Verliert bei 120° 29,12 Proc. Wasser (24 At. = 29,04), das übrige Wasser entweicht erst über 200° unter Zersetzung des Salzes. Sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist, nicht in wasserfreiem Aether löslich. Zink entwickelt Wasserstoff aus der wässrigen Lösung, scheidet alles Platin und bald auch Thonerdehydrat ab. Welkow.

		Zwischen Papier gepreßt.	Welkow.
2 Al	54,8	3,68	3,95
2 Pt	396	26,62	26,29
14 Cl	497	33,40	33,33
30 H^2O	540	36,30	36,58
$Al^2Cl^6,2PtCl^4,30H^2O$	1487,8	100,00	100,15

Platin und Thorium.

Thoriumplatinchlorid. — Große orangerothe, sehr zerfließliche Tafeln. Cleve (*Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, *No.* 6, 10; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 118).

			Cleve.
Th	234	25,11	25,34
Pt	198	21,24	20,78
8 Cl	284	30,47	
12 H^2O	216	23,18	
$ThCl^4,PtCl^4,12H^2O$	932	100,00	

Platin und Silicium.

A. *Siliciumplatin.* — 1. Platin ist zwischen Kohlenpulver, nicht zwischen Lampenruß, in starkem Essenfeuer schmelzbar, wobei es aus der Kohle $^1/_2$ Proc. Silicium aufnimmt. Boussingault. Berzelius. — 2. Platinblech, zwischen Kohlenstaub 4 Stunden lang einem Essenfeuer ausgesetzt, welches kein Schmelzen bewirkt, wird ebenfalls mit Silicium durchdrungen und matt. Boussingault. — Die Verbindung ist grauweiß, hart, von körnigem Bruche, schwer zu schneiden und zu feilen; ritzt Platin und Eisen, und läßt sich durch rasches Abkühlen nicht härten; (1) hat ein spec. Gew. von 20,5 Boussingault, von 18,3 Berzelius, (2) von 17,5 bis 18,0 Boussingault. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. — Läßt sich weder durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, noch durch Cämentation mit Braunstein wieder ductil machen. Löst sich in Salpetersalzsäure schwieriger als Platin, unter Abscheidung einer dicken Rinde von gallertartiger Kieselsäure, welche, durch Abdampfen und Aufnahme in Wasser vollständig erhalten, 1 Proc. beträgt. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 16, 5). Hieraus wird erklärlich, wie Prechtl (*Gilb.* 58, 112) das Platin im starken Essenfeuer schmelzbar fand, aber ein Korn von 17,7 spec. Gew. erhielt, welches, besonders in der Hitze, nicht wohl malleabel war. — 3. Silicium für sich im Platintiegel geglüht, verbindet sich nicht mit dem Platin. Berzelius (*Pogg.* 1, 220). Schon bei Rothglühhitze bemerkt man oberflächliches Schmelzen; bei Weißgluth wird der Tiegel durch seine ganze Masse glänzend krystallisch und zwischen den Fingern zerdrückbar. 10 Proc. Silicium bilden mit Platin eine bei angehender Weißgluth schmelzbare, speisgraue, sehr spröde und harte Legirung. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *J. B.* 1864, 209). Reducirt man im Platintiegel Fluorsilicium durch Kalium, so dringt das Silicium da in den Tiegel tief ein, wo ihn das Kalium berührt. Berzelius. — 4. $PtSi^{12}$. Man schmelzt Platin mit überschüssigem Silicium unter Kryolith, wobei das überschüssige Silicium in Form von Flittern in der Schlacke bleibt. — Weiß, auf dem Bruche grau, deutlich krystallisch. Winkler.

			Winkler.
Pt	198	37,08	37,03
12 Si	336	62,92	62,97
$PtSi^{12}$	534	100,00	100,00

B. *Fluorsilicium-Platinfluorid.* — Die gelbe Lösung des Platinoxydhydrats in Kieselflußsäure trocknet zu einem gelbbraunen Gummi ein, das beim Wiederauflösen in Wasser etwas braunes *basisches Salz* zurückläßt. Berzelius (*Pogg.* 1, 201).

C. Das Platinoxyd von E. Davy (III, 1069) giebt, mit Glaspulver geschmolzen, ein dunkelbraunes Glas.

Platin und Wolfram.

A. *Wolframplatin.* — Leicht zerbröckelndes Gemisch. De Luyard.

B. *Dreifach-Schwefelwolfram-Zweifach-Schwefelplatin.* — $Pt.S^4.(WS^3)^2$. — Wässriges Dreifach-Schwefelwolframkalium giebt mit Platinoxydsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag absetzt. Berzelius.

Platin und Molybdän.

A. *Molybdänplatin.* — Gleiche Theile geben einen harten spröden Klumpen, der auf dem Bruche dicht, hellgrau und metallglänzend ist; 4 Th. Platin auf 1 Th. Molybdän bilden ein hartes sprödes blaugraues Gemisch von körnigem Bruche. Hjelm.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelplatin.* — $Pt.S^4(MoS^3)^2$. — Schwarzbrauner Niederschlag. Berzelius.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelplatin.* — $PtS^2,2MoS^4$. — Dunkelrother Niederschlag. Berzelius (*Pogg.* 7, 286).

Platin und Vanadium.

Vanadiumplatin. — Bei öfterem Glühen von Vanadiumpräparaten im Platintiegel erhält dieser leicht einen dünnen Ueberzug von Vanadiumplatin, ohne Aenderung von Glanz und Farbe; aber beim Glühen an der Luft bedeckt er sich mit geschmolzener Vanadinsäure, welche die weitere Oxydation des legirten Vanadiums hindert. Daher muß man die beim Glühen erzeugte Vanadinsäure durch Kali wegnehmen, wieder an der Luft glühen, wieder mit Kali behandeln und so 5 bis 6 Mal, um den Tiegel rein zu erhalten. Berzelius.

Platin und Chrom.

A. *Chromsaures Platinoxyd.* — Chroms. Kali erzeugt in Wasserstoffplatinchlorid einen dunkelrothen, beim Trocknen ziegelroth werdenden Niederschlag. Thomson. Hält wohl Kaliumplatinchlorid beigemischt. S. M. J.

B. *Chromsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Chromate of platodiammine.* Cleve. — 1. Krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung von b. — 2. Beim Fällen von wässrigem Platodiammoniumchlorid (III, 1117) mit normalem chroms. Kali erhält man ein gelbes, kaum lösliches Krystallpulver von mikroskopischen, rechtwinkligen Tafeln. — Giebt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak ab und läßt Platin und Chromoxyd. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 34). — b. *Dichromsaures Platodiammoniumoxyd.* — Wässriges Platodiammoniumchlorid giebt mit Chromsäure einen schwerlöslichen, dem chroms. Bleioxyd ähnlichen Niederschlag, der sich aus heißen Lösungen in kleinen Würfeln abscheidet. — Entwickelt beim Erhitzen neben Wasser und Ammoniak auch freien Stickstoff, während ein schwarzes Gemenge von Platin und Chromoxyd zurückbleibt: $3([4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5) = 3Pt + 3Cr^2O^3 + 4NH^3 + 12H^2O + 8N$. — In Weingeist unlöslich. Beim Kochen mit Weingeist und Salzsäure bilden sich Chromchlorid, Aldehyd und Krystalle von Platindiammoniumchlorid: $[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5 + 2C^2H^5.OH + 10HCl = Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2 + Cr^2Cl^6 + 2C^2H^4O + 7H^2O$. Buckton (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 213; *J. B.* 1852, 427).

a. Bei 100°.			Cleve (Mittel).	b. Im Vacuum.			Buckton (Mittel).
$4 NH^3, O^4$	132	34,52		$4 NH^3, O^7$	180	37,26	
Pt	198	51,76	51,62	Pt	198	40,98	40,44
Cr	52,5	13,72	13,66	2 Cr	105	21,76	22,59
$[4NH^3,Pt].O^2.CrO^2$	382,5	100,00		$[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$	483	100,00	

Auch Buckton giebt obige Zusammensetzung für a.

C. *Basisch-dichroms. Platinoxyduloxyd-Ammoniak.* $(HO)^2.[8NH^3, Pt^2].O^2.Cr^2O^5$. *Bichromate of hydroxylo-diplatindiammine.* Cleve. — Dichroms. Kali fällt aus dem wässrigen Diplatinammoniumsalz $(HO)^2.[8 NH^3, Pt^2].O^4.(NO^2)^4$ (III, 1143) einen orangerothen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, beim Glühen 69,54 Proc. eines Gemenges von Platin und Chromoxyd (Rechn. 70,19) läßt. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 7, 16).

D. *Basisch-schwefels. und chromsaures Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Chromate of hydroxylo-sulphato-platindiammine.* Cleve. — Beim Vermischen conc. Lösungen von chroms. Kali und der Verbindung $\frac{H.O}{SO^2.O^2}.[4NH^3, Pt].Cl, 2H^2O$ (III, 1131) erscheinen nach einiger Zeit citrongelbe, am Gefäßrande stark haftende Halbkugeln von Krystallen. Sie verlieren, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° 2,10 Proc. Wasser (1 At. = 1,98). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, *No.* 6, 11). — b. *Bichromate of sulphato-hydroxylo-platindiammine.* Cleve. — Wie a, aber mit dichroms. Kali, erhält man sogleich eine orangegelbe, sehr schwerlösliche Fällung, die nach dem Pressen zwischen Papier bei 100° kaum an Gewicht verliert. Cleve (*a. a. O.*).

a. Neben Vitriolöl.			Cleve (Mittel).	b. Bei 100°.			Cleve.
$8NH^3,2HO,O^3,2H^2O$	254	27,99		$8NH^3,2HO,O^3$	218	22,36	
2 Pt	396	43,49	44,48	2 Pt	396	40,61	40,43
$2 SO^3$	160	17,57	18,71	$2 SO^3$	160	16,41	16,25
CrO^3	100,5	11,04	8,19	$2 CrO^3$	201	20,62	21,06
	910,5	100,00			975	100,00	
$\left(\frac{H.O}{SO^2.O^2}.[4NH^3,Pt]\right)^2.O^2.CrO^2,2H^2O$?				$\left(\frac{H.O}{SO^2.O^2}.[4NH^3,Pt]\right).O^2.Cr^2O^5$			

Salz a hielt wahrscheinlich etwas Chlor. Cleve.

E. *Platinbromid-Ammoniak mit dichromsaurem Platinoxyd-Ammoniak. Bichromate of bromo-platindiammine.* Cleve. — Heiße conc. Lösungen von dichromsaurem Kali scheiden aus dem Salz $Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1149, b, β) sogleich ein schweres und schwerlösliches, hellorangerothes Krystallpulver, welches aus dünnen brandgelben rhombischen Tafeln besteht, anscheinend isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. Bei plötzlichem Erhitzen detonirt es mit zischendem Geräusch. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 100).

			Cleve (Mittel).
$4 NH^3, O^7$	180	28,00	
Pt	198	30,79	30,57
2 Br	160	24,88	25,42
2 Cr	105	16,33	15,86
$Br^2.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$	643	100,00	

F. *Chromchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid. Tetramminkromklorid-Platinaklorid.* Cleve. — Scheidet sich beim Vermischen der beiden Salzlösungen als braunrothes, grobes Krystallpulver aus. Bei verdünnteren Lösungen erhält man erst nach einiger Zeit kleine Krystalle, aber bei Zusatz von Weingeist sogleich eine orangerothe, sehr feinkrystallische Fällung. Rhombische, gut ausgebildete Combinationen ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$. — Verliert bei 100° nur hygroskopisches Wasser; bei Luftzutritt geglüht läßt es Platin und Chromoxyd. — Träge in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich mit rothgelber Farbe. Zink und Salzsäure zersetzen vollständig. Cleve (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1861, 170. — *Vet. Akad. Handl.* 6, *No.* 4, 9).

			Cleve (Mittel).
$8NH^3,2H^2O$	172	14,71	
Cr	104	8,98	8,70
2 Pt	396	33,85	33,95
14 Cl	497	42,46	42,26
$8NH^3,Cr^2Cl^6,2PtCl^4,2H^2O$	1169	100,00	

G. *Platinchlorid-Ammoniak mit chromsaurem Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Chromate of hydroxylo-chloro-platindiammine.* Cleve. — Aus wässrigem chroms. Kali fällt das Salz $(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ augenblicklich ein schweres citrongelbes, fast unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen rhombischen Tafeln besteht. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 107). — b. *Dichromsaures Hydroxylo-Chloro-Platindiammoniumoxyd.* — Aus heißen conc. Lösungen von dichromsaurem Kali und dem Salz $(HO)Cl.[4NH^3, Pt].O^2.(NO^2)^2$. Scheidet sich sogleich als schwerer orangerother krystallischer Niederschlag aus, der mikroskopische dünne, 6- oder 8-seitige Blätter erkennen läßt. Cleve (*a. a. O.* 99).

a. Bei 100°.			Cleve.
$4NH^3,HO,O^4$	149	34,27	
Pt	198	45,51	45,05
Cl	35,5	8,15	8,14
Cr	52,5	12,07	12,01
$(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.CrO^2$	435	100,00	

b. Bei 100°.			Cleve (Mittel).
$4NH^3,HO,O^7$	197	36,79	
Pt	198	36,97	37,78
Cl	35,5	6,63	6,64
2 Cr	107	19,61	19,83
$(HO)Cl.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$	535,5	100,00	

Cleve giebt (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 99) für b die Zusammensetzung $Cl^2.[4NH^3, Pt]^2.O^3,4CrO^3$, und erwähnt in seiner Zusammenstellung der Platindiammoniumverbindungen (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 9) das Salz nicht, doch läßt die Darstellungsweise wohl keinen Zweifel, daß obige Formel die richtige ist. S. M. J.

c. *Chromate of chloro-platindiammine.* Cleve. — Wie a, aber aus Gros' salpeters. Salz (III, 1155). — Wasserfreie citrongelbe, fast unlösliche mikroskopische Nadeln. Cleve (*a. a. O.* 94). — d. *Bichromate of chloro-platindiammine.* Cleve. — Beim Vermischen der siedend gesättigten Lösungen von Gros' salpeters. Salz und dichroms. Kali krystallisiren beim Erkalten mikroskopische, orangerothe, rhombische Tafeln. Wasserfrei. Cleve (*a. a. O.* 99).

c.		Bei 100°.		Cleve (Mittel).
$4 NH^3, O^4$	132	29,12		
Pt	198	43,65		44,28
2 Cl	71	15,65		15,85
Cr	52,5	11,58		11,09
$Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2,CrO^2$	453,5	100,00		

d.			Cleve (Mittel).
$4NH^3,O^7$	180	32,50	
Pt	198	35,74	35,44
2 Cl	71	12,81	12,81
2 Cr	104	18,95	18,67
$Cl^2.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$	554	100,00	

H. *Salpetersaures und chromsaures Platinoxyd-Ammoniak.* — a. *Chromate of nitrato-platindiammine.* Cleve. — Fällt man überschüssiges chroms. Kali mit der Verbindung $(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].Cl^2,H^2O$ (III, 1157), so entsteht ein hell citrongelber, glänzender Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. — Detonirt stark und mit Feuererscheinung beim Erhitzen. Giebt mit Kupfer und Schwefelsäure Salpetersäurereaction. Cleve (*Acta Soc. Upsal.* 6, V, 64). — b. *Bichromate of nitrato-platindiammine.* Cleve. — Aus der heißen concentrirten Lösung des salpetersauren Platindiammoniumsalzes $(HO)(NO^2).O.[4NH^3,Pt].O^2.(NO^2)^2$ (III, 1142, d, β) krystallisiren auf Zusatz von dichroms. Kali bald orangerothe, platte und zweiflächig zugespitzte Prismen. Wasserfrei. Detonirt sehr heftig beim Erhitzen. Cleve (*a. a. O.* 65).

a.		Bei 100°.	Cleve.
$4 NH^3, N^2O^5, O^5$	256	50,56	
Pt	198	39,08	38,39
Cr	52,5	10,36	9,96
$(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].O^2.CrO^2$	506,5	100,00	

b.			Cleve (Mittel).
6 N	84	13,84	14,09
$H^{12}O^{13}$	220	36,25	
Pt	198	32,61	32,81
2 Cr	105	17,30	16,84
$(NO^2)^2.O^2.[4NH^3,Pt].O^2.Cr^2O^5$	607	100,00	

P l a t i n u n d U r a n.

Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligsaurem Uranoxyd. *Sulphite of uranyl and platosammine.* Cleve. — Salpeters. Uranoxyd giebt mit dem wässrigem Platosammoniumsalz $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099, B, b) einen voluminösen gelben Niederschlag, welcher sich bald in ein schweres Krystallpulver verwandelt. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, bei 100° 2,69 Proc. Wasser (1 At. = 2,58). Das bei 100° getrocknete Salz läßt bei starkem Glühen 70,78 Proc. eines Gemisches von Platin und Uranoxyduloxyd (Rechn. 70,48). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 28).

		Bei 100°.	Cleve.
$2 NH^3, U^2O^3, O^3, H^2O$	420	61,59	
Pt	198	29,03	28,24
2 S	64	9,38	9,16
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2,U^2O^2,H^2O$	682	100,00	

P l a t i n u n d M a n g a n.

A. *Manganplatinjodid.* — Wird wie das Calciumsalz (III, 1178) erhalten. — Luftbeständig, leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich äußerst

leicht beim Stehen. — Rhomboedrisch. Das Hauptrhomboeder R mit Polkantenwinkeln von 76°25′ ist, wie am Magnesiumsalz (III, 1180), dem diese Verbindung in Bezug auf Form und Glanz sehr ähnlich ist, mit $-{}^1/_2$R, 0P und ∞P2 combinirt. Nur sind die Flächen des ersteren stumpferen Rhomboeders sehr schwach entwickelt. 0R : R = 114°52′; R : ∞P2 = 141°48′ gemessen. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 89). Spec. Gew. 3,604. Topsöe (*Tidssk. for Phys. og Chem.* 9, 231).

		Zwischen Papier neben Chlorcalcium.	Topsöe (Mittel).
Mn	55	4,67	4,86
Pt	198	16,79	16,63
6 J	762	64,77	64,84
9 H^2O	162	13,77	
$MnJ^2,PtJ^4,9H^2O$	1177	100,00	

B. *Manganplatinbromid.* — a. $MnBr^2,PtBr^4,6H^2O$? — Nach v. Bonsdorff werden dunkelrothe sechsseitige Säulen erhalten, welche mit dem Magnesiumplatinchlorid a (III, 1181) isomorph zu sein scheinen. In trockner Luft haltbar, in feuchter zerfließend. — b. Bei langsamem Erkalten sowohl, wie beim Verdunsten der Lösungen erscheinen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. stets nur rhomboedrische Combinationen eines mit Magnesiumplatinbromid (III, 1181) isomorphen Salzes, welche mehr hochroth als dieses und ziemlich luftbeständig sind. Polkantenwinkel des Hauptrhomboeders R = 113°53′. Außer R noch −2R und ∞P2. — R : ∞P2 = *123°4′; −2R : ∞P2 = *133° etwa. Verwittert neben Chlorcalcium zum zinnoberrothen Pulver, verliert bei 110 bis 120° 19,61 Proc. Wasser ($10^1/_2$ At. = 19,92), den Rest erst bei etwa 118° unter Zersetzung. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 135). Spec. Gew. 2,759. Topsöe (*Tidssk. for Phys. og Chem.* 8, 17).

		b.	Topsöe.
Mn	55	5,80	5,85
Pt	198	20,86	20,33
6 Br	480	50,58	50,56
12 H^2O	216	22,76	
$MnBr^2,PtBr^4,12H^2O$	949	100,00	

C. *Manganplatinchlorid.* — a. $MnCl^2, PtCl^4, 6H^2O$. — Wie das Magnesiumsalz a. Bonsdorff. Bildet sich in höherer Temp., entweder bei langsamem Verdunsten in der Wärme, oder bei langsamem Erkalten der heiß gesättigten Lösung. Rhomboedrische, sehr regelmäßig gebildete Krystalle. Die Flächen des Prismas zweiter Ordnung ∞P2 meist vorherrschend entwickelt, an den Enden die Flächen des Hauptrhomboeders R mit Polkanten von 126°10′. R : ∞P2 = 116°55′. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 148). Dunkler gelb als das Magnesiumsalz. Bonsdorff. Luftbeständig bei gewöhnlicher Temp., verwittert schnell bei höherer. Topsöe. Zerfällt beim Verjagen des Krystallwassers zu blaßcitrongelbem Pulver. Bonsdorff. Spec. Gew. 2,692. Topsöe (*Tidssk. for Phys. og Chem.* 8, 213). — b. $MnCl^2,PtCl^4, 12H^2O$. Wird wie a, aber unter 20° erhalten. Rhomboedrisch. Das Hauptrhomboeder R mit Endkanten von 113°34′ ist combinirt mit dem Prisma zweiter Ordnung. R : ∞P2 = 123°13′. Fast stets verzogene Krystalle, an denen oft zwei parallele Prismenflächen, die parallel den Prismenkanten stark gestreift sind, vorherrschen. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 148). Heller als a, ziemlich luftbeständig bei niedriger Temp., verwittert augenblicklich bei höherer. Verliert bei 100° 27,08 Proc. Wasser (10 At. = 27,49). Spec. Gew. 2,112. Topsöe.

	a.		Bonsdorff.			b.		Topsöe (Mittel).
$MnCl^2$	126	22,08	23,02		Mn	55	8,07	8,10
$PtCl^4$	340	59,12	58,63		Pt	198	28,97	28,29
6 H^2O	108	18,80	18,35		6 Cl	213	31,26	30,72
$MnCl^2,PtCl^4,6H^2O$	574	100,00	100,00		10 H^2O	180	27,49	27,08
					2 H^2O	36	4,21	
					$MnCl^2,PtCl^4,12H^2O$	682	100,00	

D. *Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Manganoxydul.* $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Mn,4H^2O$. — *Sulphite of manganese and platosammine.* Cleve. — Beim Vermischen conc. Lösungen von Manganchlorür und dem Platosammoniumsalz $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099, R, b) scheidet sich ein schweres weißliches Krystallpulver ab, welches aus mikroskopischen 4-seitigen Prismen mit zwei oder vier Endflächen gebildet ist. Verliert nach dem Trocknen neben Vitriolöl nichts bei 100°. Läßt bei starkem Glühen 52,40 Proc. eines Gemisches von Platin und Manganoxyduloxyd (Rechn. 52,85). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 26).

Platin und Arsen.

A. *Arsenplatin.* — 100 Th. schwammiges Platin, mit überschüssigem Arsen erhitzt, liefern unter lebhafter Feuerentwicklung 173,5 Arsenplatin (Rechn. für $PtAs^2$ = 175,76. S. M. J.). Beim Erhitzen von Platin mit arseniger Säure und kohlens. Natron bilden sich Arsenplatin und arsens. Natron. Arsenige Säure oder Arsensäure, für sich mit Platin erhitzt, zeigen keine Einwirkung. Gehlen. Auch in Platinfolie eingewickeltes Arsen giebt vor dem Löthrohr lebhaftes Feuer. Murray (*Edinb. phil. J.* 4, 202). — Das Gemisch ist spröde und leichtflüssig. — An der Luft längere Zeit immer stärker erhitzt, doch so, daß es nicht zum Schmelzen kommt, verwandelt es sich unter allmählicher Verbrennung des Arsens in poröses, bearbeitbares Platin (III, 1058, b, 1).

B. *Arsensaures Platinoxyd.* — Arsens. Natron erzeugt mit salpeters. Platinoxyd einen hellbraunen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Thomson.

C. *Dreifach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelplatin.* — Der anfangs dunkelgelbe Niederschlag wird allmählich dunkelbraun und nach dem Trocknen schwarz. Er verliert bei der Destillation einen Theil des Operments, schmilzt und gesteht dann beim Erkalten zu einer schwarzen Masse von glasigem Bruche; in der Weißglühhitze entwickelt die Verbindung noch mehr Operment und schrumpft zu einem heller gefärbten porösen Klumpen zusammen, der noch Schwefel und Arsen hält und vor dem Löthrohr leicht schmilzt. Berzelius (*Pogg.* 7, 150).

D. *Fünffach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelplatin.* — Sowohl das gesättigte, wie das ²/₃-gesättigte Fünffach-Schwefelarsennatrium giebt mit wässrigem Wasserstoffplatinchlorid eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich allmählich dunkelbraun färbt und durch Eisenvitriol unter Fällung eines braunschwarzen Stoffes entfärbt wird. Berzelius.

Mischt man Wasserstoffplatinchlorid mit wässriger arseniger Säure, dann mit wenig Ammoniak, so entsteht ein gelber, sich bald lauchgrün färbender Niederschlag, welcher beim Erhitzen ein Sublimat von Salmiak und arseniger Säure giebt und Platin läßt. Simon (*Pogg.* 40, 441).

E. *Arsensiliciumplatin.* — Wie Arsensiliciumzink (III, 59). — Fast weiß, sehr hart und fast unlöslich in Salpetersäure, selbst bei tagelangem Erwärmen damit. Winkler.

Platin und Antimon.

Platinantimon. — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich mit 2 Th. Antimonpulver leicht und unter lebhaftem Erglühen, und schmilzt damit bei stärkerem Erhitzen zu einem hellstahlgrauen spröden feinkörnigen Gemisch. Gehlen. Auch beim Einwickeln von Antimon in dünnes Platinblech und Erhitzen vor dem Löthrohr erhält man lebhaftes Feuer. Murray. — Das Gemisch verliert sein Antimon beim Erhitzen an der Luft fast vollständig und läßt hämmerbares Platin. Fox (*Ann. Phil.* 13, 467). — Bei halbstündigem Zusammenschmelzen von 1 At. Platin und 2 At. Antimon bei Rothgluth und langsamem Erkalten erhält man einen harten spröden Regulus, jedoch mit viel unverbundenem Antimon. Die Legirung zeigt grauen krystallischen Bruch, in den Höhlungen schöne, nach Sartorius v. Waltershausen hexagonale Krystalle. Spec. Gew. 9,6. Gepulvert schmilzt sie leicht vor dem Löthrohr und verliert alles Antimon. Salpeter- oder Salzsäure sind ohne lösende Wirkung, Salpetersalzsäure löst leicht. Christofle.

$PtSb^2$. — Antimonwasserstoff, in Wasserstoffplatinchlorid geleitet, fällt Platinantimon. Simon (*Pogg.* 42, 63). Der Niederschlag ist schwarz, hält aber außer Platinantimon Platinchlorür und metallisches Antimon, welche letztere beiden durch ein Gemisch von Cyankalium und Schwefelkalium entzogen werden können. $6(2HCl,PtCl^4) + 6SbH^3 = PtSb^2 + 5PtCl^2 + 26HCl + 4Sb + 4H$. Verliert vor dem Löthrohr oder in trocknem Chlorstrome geglüht alles Antimon. Christofle (*Recherches s. les combin. de l'antimoine*, Göttingen 1863, 1).

Platin und Tellur.

Zweifach-Schwefeltellur-Zweifach-Schwefelplatin. — $3PtS^2, 2TeS^2$. — Zweifach-Schwefeltellurkalium giebt mit wässrigem Wasserstoffplatinchlorid ein dunkelgelbes Gemisch, welches erst nach einigen Tagen das Schwefelsalz in durchscheinenden, dunkelblauen Flocken fallen läßt, die nach dem Trocknen schwarz erscheinen. Berzelius.

Platin und Wismuth.

Platinwismuth. — 1 Th. Platinschwamm mit 2 Th. Wismuth erhitzt, verbindet sich leicht, aber ohne Feuerentwicklung, zu einem bläulichgrauen spröden leichtflüssigen Metall von blättrigem Bruche. Gehlen. Bei ruhigem Schmelzen trennen sich beide Metalle unvollkommen ihrem spec. Gewicht nach. Bei starkem Glühen des Gemisches an der Luft verbrennt das meiste Wismuth zu verglastem Oxyd, bis der Rückstand nicht mehr schmelzbar ist.

Platin und Zink.

A. *Platinzink.* — 1 Th. Platinschwamm verbindet sich mit $1^1/_2$ bis 2 Th. Zink noch vor dem Glühen unter lebhafter, bis zur Explosion steigender Feuerentwicklung. Gehlen. Fox. Vor dem Löthrohr giebt das in Platinfolie eingewickelte Zink von allen Metallen das lebhafteste Feuer. Murray.

— Die Verbindung ist bläulichweiß, sehr hart, leicht schmelzbar. Das Platin wird durch $^1/_4$ Zink, und das Zink wird durch $^1/_{20}$ Platin spröde. Das Gemisch, an der Luft geglüht, verliert den größten Theil des Zinks durch Oxydation, bis es aufhört, schmelzbar zu sein. — Pt^2Zn^3. — Beim Zusammenschmelzen von Platin mit überschüssigem Zink und Ausziehen des unverbundenen Zinks mit Salzsäure erhält man diese Legirung als krystallisches Pulver, das jedoch immer noch unverbundenes Platin hält. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 430; *J. B.* 1859, 240). — Das schwarze Pulver, welches bleibt, wenn man die Legirung von 1 Th. Platin und 4 Th. Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, hält noch 31 Proc. Zink; beim Glühen an der Luft nimmt sein Gewicht um 3 Proc. zu. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 53, 444).

B. *Zinkplatinjodid.* — Undeutlich krystallisirende, zerfließliche Salzmasse von schrumpfendem Geschmack. LASSAIGNE. — 1. Aus der Lösung von Platinjodid in wässrigem Jodzink, oder 2. aus Wasserstoffplatinchlorid und überschüssigem Jodzink werden beim Verdunsten neben Vitriolöl rhomboedrische, in Farbe, Glanz und Habitus dem Mangan- und dem Magnesiumsalz ganz ähnliche Krystalle erhalten. Combinationen eines Hauptrhomboeders R mit Polkanten von 76°25′, der Basis 0P, dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2 und dem ersten stumpferen Rhomboeder $-^1/_2$R. $-^1/_2$R meist vorherrschend entwickelt. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 90). Spec. Gew. 3,689. TOPSÖE.

			TOPSÖE. (1)	TOPSÖE. (2)
Zn	65	5,48		5,43
Pt	198	16,64		16,58
6 J	762	64,23		64,24
9 H^2O	162	13,65		
$ZnJ^2,PtJ^4,9H^2O$	1187	100,00		

C. *Zinkplatinbromid.* — Wie Manganplatinbromid (III, 1191). BONSDORFF und TOPSÖE. Etwas dunkler und mehr carmoisinroth als das Mangansalz, etwas zerfließlich an der Luft. Spec. Gew. 2,877. Rhomboedrisch. Combinationen des Rhomboeders R mit Polkanten von 114°6′, mit −2R und ∞P2. Die Krystalle, deren Habitus ganz derjenige der entsprechenden Magnesium- und Manganverbindungen ist, sind von gut ausgebildeten Flächen umschlossen. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 136).

				TOPSÖE (Mittel).
Zn	65	6,78		
Pt	198	20,75		20,34
6 Br	480	50,05		50,02
12 H^2O	216	22,52		22,52
$ZnBr^2,PtBr^4,12H^2O$	959	100,00		

D. *Zinkplatinchlorür.* — Man fällt die Lösung des Platins in überschüssiger Salpetersalzsäure nur theilweise durch Zink, so daß die Lösung blasser gelb erscheint, und dampft das Filtrat ab. Zuerst entstehen Krystalle von D, dann von E. Wirkt das Zink kürzere Zeit ein, so erhält man vorzüglich Krystalle von E; wirkt es ein, bis neben dem Platin ein gelbliches Pulver niederfällt, kocht man aus und filtrirt, so schießt vorzugsweise D an. — Kleine glänzende hellgelbe, ziemlich harte Krystalle. — Sie färben sich

beim Erhitzen ohne Wasserverlust dunkelorange, dann braungelb und zerfallen in Chlor, Platin und Chlorzink. — Sie werden durch Schwefelsäure wenig angegriffen, lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem, daraus durch Erkälten oder Weingeistzusatz abscheidbar. Die wässrige Lösung giebt mit Schwefelammonium einen braunen Niederschlag, mit salzs. Kupferchlorür einen schön gelben, mit salpeters. Silberoxyd einen schmutzig fleischrothen. Hünefeld (*Schw.* 60, 197).

				Hünefeld.
	Zn	65	16,05	16,0
	Pt	198	48,89	47,8
4	Cl	142	35,06	34,6
	$ZnCl^2,PtCl^2$	405	100,00	98,4

E. *Zinkplatinchlorid*. — 1. Man verfährt wie bei D, aber läßt das Zink kürzere Zeit einwirken. Das zuerst krystallisirende Salz D trennt man vom später anschießenden Salz E durch Weingeist, welcher letzteres löst. Hünefeld. — 2. Conc. Lösungen des Wasserstoffplatinchlorids und Chlorzinks mischen sich unter starker Wärmeentwicklung und setzen sogleich Krystalle ab. Bonsdorff. — Große pomeranzengelbe (hellgelbe, Topsöe) Säulen von der Form des Zirkons (vergl. unten), von pomeranzengelbem Pulver und schrumpfendem Geschmack, Hünefeld; isomorph mit den entsprechenden Salzen des Magnesiums und Mangans. Bonsdorff. Topsöe. Rhomboedrisch. Gewöhnlich Combinationen von ∞P2 und R, dessen Polkantenwinkel 127°18'. An dem meist stärker entwickelten Prisma mit vertical gestreiften Flächen ist oft ein Flächenpaar so vorherrschend, daß die Krystalle als monoklinische Tafeln erscheinen. Sind die Flächen von R und ∞P2 mehr im Gleichgewicht und ein Flächenpaar des Prismas gelangt zu etwas ausgedehnterer Entwicklung, so werden die Krystalle tetragonalen Combinationen einer Pyramide mit dem zweiten tetragonalen Prisma ähnlich, wodurch Hünefeld's Angabe über die Zirkonform des Salzes erklärlich wird. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 151). Spec. Gew. 2,717. S. M. Jörgensen. Verliert bei 100° 12,71 Proc. Wasser ($4H^2O$ = 12,33). Topsöe. — Die Krystalle werden beim Erhitzen unter Verlust des Wassers braun, dann grau, liefern beim Glühen Chlor und sublimirtes Chlorzink und lassen Platin. Sie werden durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor leicht zersetzt. Sie zerfließen an der Luft (nach Bonsdorff und Topsöe nicht) und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Hünefeld.

			Hünefeld.	Topsöe.
Zn	65	11,14	10,76	
Pt	198	33,90	33,34	33,24
6 Cl	213	36,47	35,26	
6 H^2O	108	18,49		
$ZnCl^2,PtCl^4,6H^2O$	584	100,00		

F. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Zinkoxyd. Sulphite of zinc and platosammine.* Cleve. — Aus Chlorzink und dem Platosammoniumsalz $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099, R, b) krystallisiren bald kleine, wohl ausgebildete Tafeln oder Prismen, durch eine oder zwei Flächen beendigt. Verliert nichts neben Vitriolöl, dann bei 100° 16,56 Proc. Wasser ($5H^2O$ = 15,93). Läßt bei starkem Glühen 49,25 Proc. eines

Gemisches von Platin und Zinkoxyd (Rechn. 49,38). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 27).

	Neben Vitriolöl.		CLEVE.
$2NH^3, 2SO^3, 6H^2O$	302	53,45	
Pt	198	35,04	33,98
Zn	65	11,51	11,51
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Zn,6H^2O$	565	100,00	

G. *Platinchlorür-Ammoniak mit Chlorzink. Platodiammoniumsalz.* — Beim Vermischen conc. Lösungen der beiden Salze scheidet sich ein leichtlösliches Salz aus, durch Umkrystallisiren in farblosen Blättchen zu erhalten, durch Ausfällen mittelst Weingeist zu reinigen. BUCKTON (*Chem. Soc. Qu. J.* 5, 213; *J. B.* 1852, 426).

	Bei 110°.		BUCKTON.
4 NH^3	68	14,38	
Pt	198	41,86	41,66
Zn	65	13,74	
4 Cl	142	30,02	30,02
$[4NH^3,Pt].Cl^2,ZnCl^2$	473	100,00	

H. *Chlorzink-Ammoniak mit Platinchlorür.* — Versetzt man die Lösung von Chlorzinkammoniak mit Ammoniumplatinchlorür, so bilden sich an der Oberfläche kleine Nadeln, die sich langsam absetzen und dabei sehr bedeutend vergrößern. — Mehrere cm lange, rothgelbe, sehr spröde Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Salzsäure löslich, daraus unverändert durch Ammoniak fällbar. THOMSEN (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1867, 227; *J. B.* 1868, 278).

Platin und Kadmium.

A. *Platinkadmium.* $PtCd^2$. — Durch Erhitzen des Platins mit überschüssigem Kadmium, bis der Ueberschuß desselben verdampft ist. Fast silberweiß, sehr spröde, sehr feinkörnig, strengflüssig. Enthält 46,02 Platin auf 53,98 Kadmium (Rechn. 47,14 u. 52,86). STROMEYER.

B. *Kadmiumplatinchlorid.* — Wie das Magnesiumsalz, nur dunkler gelb. BONSDORFF. Rhomboedrische Krystalle, die ganz dem entsprechenden Zinksalz gleichen. Es sind Combinationen von R (Polkantenwinkel 126°46′) mit ∞P2. — R : ∞P2 = 116°37′. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 153). — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig, verliert es bei 100° alles Wasser. Spec. Gew. 2,882. TOPSÖE.

			TOPSÖE.
Cd	112	17,75	
Pt	198	31,38	30,96
6 Cl	213	33,76	33,59
6 H^2O	108	17,11	17,53
$CdCl^2,PtCl^4,6H^2O$	631	100,00	

C. *Kadmiumchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür.* — Ziegelrothes Krystallmehl, wie das entsprechende Zinksalz (III, 1196, H) dargestellt. THOMSEN.

Platin und Zinn.

A. *Platinzinn.* — 1 Th. Platinschwamm mit 2 Th. Zinnfeile erhitzt, liefert unter heftigem rothen Erglühen ein zinnweißes sprödes Metall von blättrigem Gefüge. GEHLEN. Rollt man Stanniol mit feinem Platinblech zusammen und erhitzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erfolgt die Verbindung mit Explosion. CLARKE (*Ann. Phil.* 14, 329 u. 470). MURRAY (*Edinb. Phil. J.* 4, 202). — Gleiche Theile bilden ein dunkelgefärbtes hartes sprödes, ziemlich schmelzbares Gemisch von grobem Korne. 12 Th. Zinn auf 1 Platin sind etwas streckbar. — Pt^2Sn^3. — Man schmelzt Platin mit 6 Th. Zinn zusammen, läßt langsam erkalten und zieht durch Salzsäure unverbundenes Zinn aus. — Drusen von schönen Würfeln oder Rhomboedern von nahe 90°, mit wenig spiegelnden Flächen. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 430; *J. B.* 1859, 240).

			DEVILLE u. DEBRAY.
2 Pt	396	52,8	52,9
3 Sn	354	47,2	47,1
Pt^2Sn^3	750	100,0	100,0

B. *Zinnsaures Platin-Zinnoxydul.* — Der in einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid durch Zinnchlorür erzeugte Niederschlag ist vielleicht ein zinnsaures Platinoxydul. FISCHER (*Schw.* 57, 361). — 1. Versetzt man in einem dicht verschließbaren Gefäße eine Wasserstoffplatinchloridlösung, die im cbcm 0,01 g Platin hält, mit einer mäßig conc. Lösung von frischbereitetem Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler rothbraun, bis auf 1 At. Platinchlorid 3 At. Zinnchlorür verbraucht sind. Eine Ausscheidung findet, auch beim Verdünnen mit Wasser, nicht statt, aber nach zwölfstündigem Stehen bei Luftabschluß wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak ein voluminöser dunkelschwarzbrauner Niederschlag gefällt. Bei obigem Verhältniß ist das Filtrat fast platinfrei, bei weniger Zinnchlorür hält es Platin. — 2. In einer durch schweflige Säure entfärbten Platinchloridlösung erzeugt Zinnchlorür dieselbe Färbung und beim Neutralisiren mit Ammoniak denselben Niederschlag. — Derselbe trocknet, bei Luftabschluß ausgewaschen, neben Vitriolöl zu glänzenden spröden Stücken von dunkelschwarzbraunem Pulver aus. Verliert beim Erhitzen an der Luft etwas Wasser, verändert sich aber selbst beim Glühen nicht weiter. Im Wasserstoffstrome erhitzt wird er unter Wasserbildung zu einem Gemenge von Zinn und Platin. — Conc. Alkalien zersetzen, indem neben den Oxyden des Zinns Platinoxyd-Alkali in Lösung tritt und Platinschwamm zurückbleibt. Verdünnte Natronlauge zieht den größeren Theil des Zinns aus und läßt zinnsaures Platinoxydul-Natron (III, 1199). SCHNEIDER (*Pogg.* 136, 105; *J. B.* 1869, 296).

			SCHNEIDER.
Pt	198	31,33	29,10
3 Sn	354	57,60	57,05
5 O	80	12,67	13,85
$2SnO,PtO,SnO^2$	632	100,00	100,00

SCHNEIDER ist geneigt, in der Verbindung ein Platinsuboxydul, Pt^2O, anzunehmen.

C. *Schwefelplatinzinn.* — S. Schwefelplatinzinnkalium.

D. *Platinchlorür-Zinnchlorür?* — a. *Mit mehr Zinn.* — Satt roth. Löst sich nur wenig in Wasser, mit lebhaft rother Farbe; wird durch mehr Wasser in Salzsäure und ein chocoladebraunes Pulver zersetzt, welches neben Platinzinnchlorür auch Zinnoxydul hält, und welches beim Uebergießen mit Ammoniak schwarze Krystallkörner liefert, beim Erhitzen, gleich Zunder, zu Zinnoxyd und Platin verbrennend. KANE. — b. *Mit weniger Zinn.* — Grünbraun, krystallisch, sehr zerfließlich; wird durch größere Wassermengen in ein Gemenge von Zinnoxyd und Platinoxyd [Oxydul? GMELIN] zersetzt. KANE (*Phil. Mag. J.* 7, 399; *J. pr. Chem.* 7, 135).

Bei Zusatz einer sauren Zinnchlorürlösung zu Platodiammoniumchloridlösung (III, 1117) entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder erscheint. Auf letztere Art ausgeschieden hält er jedoch immer Zinnsäure. Erwärmt man die Lösung stärker, so färbt sie sich tief roth und scheidet ein Gemenge von Platin und Zinnsäure aus unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium. BUCKTON.

E. *Platinchlorür-Ammoniak mit Zinnchlorid. Plato- oder Platindiammoniumsalz?* S. M. J. — Läßt sich durch Fällung von Platodiammoniumchlorid mit Zinnchlorid in stark saurer Flüssigkeit und Waschen des Niederschlags mit Salzsäure und dann mit Weingeist erhalten. BUCKTON.

F. *Schwefelplatinzinnkalium. Kaliumplatin-Sulfostannat.* SCHNEIDER. — Man schmelzt ein inniges Gemenge von 2 Th. Platinschwamm, 1 Musivgold, 3 kohlens. Kali und 3 Schwefel über dem Gebläse zusammen, läßt langsam erkalten und behandelt mit Wasser. In der ungelöst bleibenden Verbindung finden sich etwa 75 Proc. des angewandten Platins, der Rest geht als Schwefelplatinkalium in Lösung. Auch beim Zusammenschmelzen von 4 Th. (bei 100° getrocknetem) zinnsaurem Platinzinnoxydul mit 6 kohlens. Kali und 8 bis 10 Schwefel oder mit 3 bis 4 Kalischwefelleber erhält man dieselbe Verbindung, jedoch, wie es scheint, weniger rein. — Grobkörniges cochenillrothes Krystallpulver, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkelgranatrother Farbe durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln bestehend, anscheinend mit dem Schwefelplatinkalium $K^2S, 3PtS, PtS^2$ isomorph. — Nimmt, längere Zeit bei 100° getrocknet, allmählich Sauerstoff auf, und hält selbst bei 110° hartnäckig etwas Wasser zurück, daher im Vacuum neben Vitriolöl zu trocknen. Verträgt bei Luftabschluß eine der Rothgluth nahe Temperatur ohne Zersetzung, nur färbt es sich vorübergehend dunkler. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich unter Erglühen und reichlicher Entwicklung schwefliger Säure. Dem gerösteten Rückstande entzieht Wasser schwefels. Kali nebst etwas freier Schwefelsäure, während ein Gemenge von Platin und Zinnsäure zurückbleibt. — Kaltes Wasser löst nicht, beim Erhitzen reagirt der Auszug alkalisch. Verdünnte Salzsäure oder Essigsäure ziehen alles Kalium aus, ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Der bei Luftzutritt bleibende Rückstand hält nahezu alles Platin, Zinn und allen Schwefel der Verbindung, er wird nicht durch kochende Salzsäure oder Salpetersäure und nur träge von Salpetersalzsäure angegriffen: $K^2S,3PtS,SnS^2 + 2HCl = 2KCl + H^2S,3PtS,SnS^2$ und $H^2S,3PtS,SnS^2 + O = H^2O + 2PtS,PtS^2,SnS^2$. — Das scharf getrocknete Schwefelplatinzinnkalium verliert schon bei mäßigem Erwärmen im Wasserstoffstrome $^2/_3$ des Schwefels (gef. 13,09; Rechn. 13 Proc.), aber kein Wasser. Der Rückstand, ein dunkel graubraunes dichtes Pulver, giebt an Wasser wenig Lösliches ab, doch reagirt die Lösung alkalisch, ist gelblich und giebt mit Salzsäure etwas Schwefelplatin und Schwefelzinn; an verdünnte Salzsäure tritt er ohne namhafte Schwefelwasserstoffentwicklung alles Kali ab, und verwandelt sich dabei, falls Luft zutritt, unter Volumvergrößerung in ein lockeres schwarzbraunes Pulver. Die-

ses verliert, wenn es nach dem Auswaschen und Trocknen bei Luftabschluß erhitzt wird, selbst bei Rothgluth keinen Schwefel, im Wasserstoffstrome wird es zu einem Gemenge von Schwefelplatinkalium, Zinn und Platin: $K^2S,3PtS,SnS^2 + 8H = 4H^2S + K^2S,PtS + 2Pt + Sn$, dessen Schwefelplatinkalium mit lufthaltigem Chlorwasserstoff Chlorkalium, Wasser und Platinsulfid bildet: $K^2S,PtS + 2HCl + O = 2KCl + H^2O + PtS^2$. — In trocknem Chlorwasserstoffstrome wird die scharf getrocknete Verbindung bei schwacher Hitze grau, ohne Wasser, und falls die Hitze nicht zu stark ist, auch ohne Schwefelwasserstoff zu verlieren. Der Rückstand giebt an Wasser fast alles Kalium als Chlorkalium ab. Durch Wasser erschöpft, wird er von Salz- oder Salpetersäure gar nicht, von Salpetersalzsäure nur sehr träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt er wie Zunder unter Entwicklung von schwefliger Säure und etwas Schwefelsäure, Zinnsäure und Platin bleiben zurück. Im Wasserstoffstrome wird er beim Erhitzen leicht zu Zinn und Platin reducirt. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, 109; 138, 612; *J. B.* 1869, 296).

			SCHNEIDER (Mittel).
2 K	78,2	7,96	7,90
3 Pt	594	60,47	60,55
Sn	118	12,02	12,07
6 S	192	19,55	19,71
$K^2S,3PtS,SnS^2$	982,2	100,00	100,23

G. *Zinnsaures Platinoxydul-Natron.* $Na^2O,2PtO,SnO,SnO^2$? — Digerirt man feuchtes zinnsaures Platin-Zinnoxydul mit verdünnter Natronlauge, so geht der größere Theil des Zinns in Lösung, es bleibt ein schwarzes, ziemlich dichtes, zinnhaltiges Pulver, dem auch durch anhaltendes Waschen mit Wasser und Weingeist ein erheblicher Natrongehalt nicht entzogen werden kann. — Feucht zur Oxydation ziemlich geneigt. — Hält 50 Proc. Platin, 29,3 Zinn, 6,0 Natrium, 13,5 Sauerstoff (Rechn. 51; 30,5; 6; 12,5). SCHNEIDER.

H. *Schwefelplatinzinnnatrium.* *Natriumplatin-Sulfostannat.* SCHNEIDER. — Wie Schwefelplatinzinnkalium, aber aus 1 Th. Platinschwamm, ½ Th. Musivgold, 3 Th. kohlens. Kali, ⅙ Th. kohlens. Natron und 3 Th. Schwefel. Auch aus zinnsaurem Platinoxydul-Natron, Potasche und Schwefel erhält man die Verbindung, aber, wie es scheint, nicht ganz rein. Immer ist für ihre Bildung das Vorhandensein von wenig Soda neben viel Potasche nothwendig. Mit Soda allein erhält man als Hauptproduct graue glänzende Nadeln, Platin, Zinn und Schwefel, aber kein Natrium haltend. — Der Kaliumverbindung ganz ähnlich, nur mit einem Stich ins Bräunliche, auch sind die Krystalle etwas kleiner. SCHNEIDER.

			SCHNEIDER (Mittel).
2 Na	46	4,84	4,82
3 Pt	594	62,53	62,54
Sn	118	12,42	12,24
6 S	192	22,21	20,02
$Na^2S,3PtS,SnS^2$	950	100,00	99,62

Platin und Thallium.

A. *Thalliumplatin.* — Beide Metalle schmelzen sehr leicht zusammen unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die Legirung ist krystallisch, sehr hart und brüchig. CROOKES. Sie entsteht auch durch Glühen von C. KUHLMANN.

B. *Thalliumplatinsulfoplatinat.* — Die kupferrothen, schnell ausgewaschenen Krystallnadeln der Natriumverbindung $2Na^2S,2PtS,PtS^2$ (III, 1169)

verwandeln sich, mit einer überschüssigen, verdünnten Lösung von schwefels. Thalliumoxydul versetzt, durch fleißiges Umrühren sofort in schwarzgraue, mattglänzende Pseudomorphosen dieses Salzes. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Läßt, an der Luft erhitzt, unter Ausgabe von schwefliger Säure und starkem Zusammensintern ein Gemenge von schwefels. Thalliumoxydul und metallischem Platin. An kaltes Wasser tritt das Salz nichts Lösliches ab, an verdünnte Salzsäure dagegen allmählich den ganzen Thalliumgehalt ohne Spur von Schwefelwasserstoffentwicklung. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 626; *Chem. Centr.* 1870, 107).

			SCHNEIDER.
4 Tl	816	50,99	50,18
3 Pt	592,2	37,02	36,66
6 S	192	11,99	12,33
$2Tl^2S,2PtS,PtS^2$	1600.2	100,00	99,17

C. *Thalliumplatinchlorid.* — Selbst aus sehr verdünnten Lösungen der Thalliumoxydulsalze fällt Wasserstoffplatinchlorid einen blaßgelben (leicht durchs Filter gehenden, KUHLMANN) Niederschlag. Löst sich in 15585 Th. Wasser von 15°, in 1948 Th. siedendem. CROOKES.

			CROOKES.
2 Tl	408	49,85	49,92
Pt	197	24,12	
6 Cl	213	26,03	
$2TlCl,PtCl^4$	818,4	100,00	

In Thalliumoxydsalzen erzeugt Wasserstoffplatinchlorid keinen Niederschlag. WERTHER.

Platin und Blei.

A. *Platinblei.* — Schmelzendes Blei, in einen Platintiegel gegossen, löst etwas Platin auf. BERZELIUS. In Platinfolie gewickeltes Blei zeigt beim Erhitzen Feuer. MURRAY. — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich in der Rothglühhitze mit 2,7 Blei ohne Feuerentwicklung zu einer leichtflüssigen Verbindung von der Farbe des Wismuths, unter dem Hammer bald zerberstend, von faserigem Bruche. Die Verbindung von 1 Th. Platin und 2 Blei ist etwas spröder. GEHLEN. Das Gemisch zu gleichen Theilen ist purpurfarben, streifig, hart, spröde, von körnigem Bruche, sich an der Luft verändernd. — Durch Glühen dieser Gemische an der Luft läßt sich nur ein Theil des Bleis vom Platin trennen, bis nämlich das Gemisch aufhört, schmelzbar zu sein. S. auch Darst. des Platins (III, 1058). — Eine nur wenig Platin enthaltende Legirung zersetzt sich bei mehrjährigem Aufbewahren an der Luft vollständig in Platin und kohlens. Bleioxyd. DEVILLE (*Compt. rend.* 64, 1098; *J. B.* 1868, 272). — PtPb. — Man schmelzt Platin mit einem kleinen Ueberschuß von Blei unter einer Boraxdecke zusammen, was leicht und unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, läßt sehr langsam in heißer Asche erkalten und erhält nach dem Zerschlagen des Tiegels eine sehr schön krystallische, vollkommen wismuthähnliche, röthliche Masse, leicht zerreiblich und leicht durch Behandlung mit Essigsäure bei Luftzutritt von dem kleinen Bleiüberschuß zu befreien. — Spec. Gew. 15,736 bis

15,77. Sehr spröde, leicht schmelzbar. Wird durch kochende Mineralsäuren leicht, durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. Mit 1 At. Blei zusammengeschmolzen verändert das Platinblei sein Ansehen wenig, mit Platin zusammengeschmolzen wird es weiß und mehr kleinkrystallisch. BAUER (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 836; 4, 449; *J. B.* 1870, 380; 1871, 316).

			BAUER.
Pt	198	48,89	48,86
Pb	207	51,11	50,97
PtPb	405	100,00	99,83

B. *Schwefelplatinblei. Bleiplatin-Sulfoplatinat.* SCHNEIDER. — Man übergießt frisch bereitetes Schwefelplatinnatrium bei möglichstem Luftabschluß mit verdünntem wässrigem salpeters. Bleioxyd, läßt stehen, bis sich die Krystalle gleichmäßig dunkelschwarzgrau gefärbt haben, und wäscht mit kaltem Wasser. Hierbei scheint etwas salpeters. Bleioxyd hartnäckig zurückgehalten zu werden. — Luftbeständige, dunkelschwarzgraue Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen, dabei schweflige Säure entwickeln und ein Gemenge von Platin und schwefels. Bleioxyd lassen. — Salzsäure greift selbst beim Sieden kaum an, Salpetersäure löst das Blei theilweise, Salpetersalzsäure wirkt heftig, aber bildet nur schwer eine völlige Lösung. SCHNEIDER (*Pogg.* 139, 662; *J. B.* 1870, 230).

			SCHNEIDER.
2 Pb	414	34,58	34,16
3 Pt	594	49,35	
6 S	192	10,07	
$2PbS,2PtS,PtS^2$	1200	100,00	

C. *Bleiplatinbromid.* — Krystallisirt schwierig in dunkelbraunen Krystallkrusten, welche beim Auflösen in viel heißem Wasser sich theilweise zersetzen in weißes Bromblei und ein beim Verdampfen zurückbleibendes braunes amorphes Gummi. Als Pulver gelbbraun. Verändert sich selbst bei 120° nicht an der Luft. — Leicht in Wasser löslich mit sehr intensiv rothgelber Farbe. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 139).

			TOPSÖE (Mittel).
Pb	207	23,39	24,02
Pt	198	22,37	21,65
6 Br	480	54,24	54,23
$PbBr^2,PtBr^4$	885	100,00	99,90

D. *Bleiplatinchlorür.* — Kaliumplatinchlorür giebt mit salpeters. oder essigs. Bleioxyd einen hellrothen, gefälltem Schwefelmangan ähnlichen amorphen Niederschlag, welchem kaltes Wasser kein Chlorblei entzieht. Beim Kochen mit Wasser tritt langsame Zersetzung ein. LANG (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1861, 230; *J. B.* 1862, 230).

	Lufttrocken.		LANG.
Pb	207	37,84	37,03
Pt	198	36,20	36,48
4 Cl	142	25,96	
$PbCl^2,PtCl^2$	547	100,00	

E. *Bleiplatinchlorid.* — Chlorblei löst sich in möglichst neutralem Wasserstoffplatinchlorid besonders beim Erwärmen, welche Lösung beim Einengen orangerothe Würfel, BIRNBAUM (*Zeitschr. Chem.* 1867, 520; *J. B.* 1867, 320), neben Vitriolöl hellgelbe glänzende Krystalle liefert, die sich als dicke spröde Kruste an die Gefäßwand setzen. — Würfel mit gekrümmten und getäfelten Flächen (∞O∞ : ∞O∞ = 89°33′); einfach-lichtbrechend. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 144). Nach BIRNBAUM zerfließlich, nach TOPSÖE luftbeständig. Die Krystalle verwittern neben Vitriolöl, BIRNBAUM, und verlieren bei 125° alles Wasser. TOPSÖE. Sie lösen sich unter theilweiser Zersetzung, TOPSÖE, leicht in Wasser und leicht in Weingeist. BIRNBAUM.

			TOPSÖE (Mittel).
Pb	207	30,80	30,91
Pt	198	29,46	29,17
6 Cl	213	31,70	31,21
3 H^2O	54	8,04	9,46
$PbCl^2,PtCl^4,3H^2O$	672	100,00	100,75

BIRNBAUM giebt ohne Analysen mitzutheilen dem Salz $4H^2O$ (Rechn. 10,43). In der That scheint TOPSÖE's Wasserbestimmung zu hoch, was Er in Folge eines Rechenfehlers übersah. S. M. J.

F. *Platinchlorürphosphorigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Man fällt wässrige platinchlorürphosphorige Säure a (III, 1087) mit basisch-essigs. Bleioxyd und wäscht den gelben Niederschlag mit lauem Wasser. — Verpufft beim Erhitzen schwach unter Abgabe von wenig Wasser. SCHÜTZENBERGER. — b. *Normales.* — Wie a, aber mit normalem essigs. Bleioxyd. — Der hellgelbe Niederschlag zersetzt sich beim Erhitzen ruhig unter Abgabe von viel Wasser. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 494).

a. Im Vacuum.			SCHÜTZENBERGER.
2 P	62	3,37	3,8
5 Pb	1035	56,58	56,18
2 Pt	396	21,43	20,40
4 Cl	142	7,72	7,8
8 H	8	0,43	
12 O	192	10,40	
$Pb^3.O^6.P^2,2PtCl^2,2PbO,4H^2O$	1835	100,00	

b. Im Vacuum.			SCHÜTZENBERGER.
2 P	62	4,24	
3 Pb	621	42,51	43,52
2 Pt	396	27,10	26,57
4 Cl	142	9,72	
6 O	96	6,57	
8 H^2O	144	9,86	
$Pb^3.O^6.P^2,2PtCl^2,8H^2O$	1365	100,00	

G. *Schwefligs. Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Bleioxyd.* $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Pb,H^2O$. — *Sulphite of lead and platosammine.* CLEVE. — Wässriges salpeters. Bleioxyd fällt aus dem wässrigem Platosammoniumsalz $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099) sogleich einen weißen krystallischen Niederschlag, der bei 100° getrocknet, mit Vitriolöl befeuchtet und geglüht, 81,64 Proc. eines Gemenges von Platin und schwefels. Bleioxyd hinterläßt (Rechn. 81,21). CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 29).

H. *Platinchlorür-Ammoniak mit Chlorblei.* *Platodiammoniumsalz.* — Conc. wässsrige Lösungen von Platodiammoniumchlorid (III, 1117) und essigs. oder salpeters. Bleioxyd bilden einen weißen krystallischen Nie-

derschlag, in heißem Wasser löslich und aus der heiß filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in kleinen perlglänzenden, vierseitigen Blättchen anschießend. Zusatz von Salzsäure befördert das Auskrystallisiren. — Verträgt ohne Zersetzung 170°. — In Weingeist und in Salzsäure unlöslich. BUCKTON.

	Bei 110 bis 120°.		BUCKTON (Mittel).
4 N	56	9,11	9,00
12 H	12	1,95	2,13
Pt	198	32,19	32,67
Pb	207	33,66	33,55
4 Cl	142	23,09	23,25
$[4NH^3,Pt].Cl^2,PbCl^2$	615	100,00	100,60

Ein Gemenge von 1 Th. gepulvertem Platinschwamm und 3 Th. eines Flusses, der aus 3 Th. Mennige, 1 Th. Sand, $^1/_2$ Th. geschmolzenem Borax dargestellt ist, wird gebraucht, um auf Porcellan eine graue Farbe hervorzubringen. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, 342; *J. B.* 1849, 652).

Platin und Eisen.

A. *Platineisen.* — Gleiche Gewichte Eisen und Platin liefern vor dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Funkensprühen ein glänzendes, sehr dehnbares und hartes, kaum von der Feile angreifbares Gemisch. Gleiche Maße beider Metalle geben ein sprödes Korn. CLARKE. Die Verbindung erfolgt nicht im gewöhnlichen Feuer. LEWIS. GEHLEN. — Eine Legirung von 99 Theile Eisen und 1 Platin wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 43, 17). — Löst man gleichviel Eisen und Platin in Salpetersalzsäure, verjagt durch Verdampfen die überschüssige Säure, fällt mit Ammoniak, und reducirt den gewaschenen Niederschlag in einem Wasserstoffstrome bei schwachem Rothglühen, so erhält man ein Gemisch aus Eisen und Platin, welches sich an der Luft rasch entzündet. Bringt man dieses bei abgehaltener Luft, so daß keine Entzündung eintritt, in Salzsäure, welche einen Theil des Eisens unter Wasserstoffentwicklung löst, und wäscht mit Wasser, so bleibt ein schwarzes schweres Pulver, 80,1 Proc. Platin auf 19,9 Eisen (durch kochende Salpetersäure auszuziehen), nebst einer Spur Feuchtigkeit, aber keinen Wasserstoff haltend. Dasselbe entflammt sich an der Luft noch lange vor dem Glühen, bisweilen unter Funkensprühen; bisweilen pflanzt sich die an der heißeren Stelle eingeleitete Entzündung allmählich durch die Masse fort, wie beim Zunder, mit rothem Lichte; nach dem Verbrennen hat das Pulver um 1 Proc. zugenommen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 53, 441).

B. *Kohlenstoffplatineisen.* — a. *Mit Stahl.* — *α.* 9 Th. Platin auf 2 Stahl: Vollkommene Legirung, die an der Luft nicht matt wird, von 15,88 spec. Gewicht. — *β.* 1 Th. Platin auf 1 Stahl: Sehr politurfähig, nicht matt werdend, von sehr krystallischer Oberfläche und 9,862 spec. Gewicht. — *γ.* 1 Th. Platin auf 8 Stahl: Fein damascirte Legirung. — *δ.* 1 Th. Platin auf 10 Stahl: Von 8,1 spec. Gewicht. — *ε.* 1 Th. Platin auf 67 Stahl: Zu schneidenden Instrumenten am besten passend. — *ζ.* 1 Th. Platin auf 100 Stahl: Von gleicher Oberfläche und schönem Bruche; zwar nicht so hart, wie der silberhaltige Stahl, aber viel zäher; daher in manchen Fällen vorzugsweise anwendbar. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 196; 72, 225). — *η.* 1 Th. Platin auf 200 Stahl: Damascirte, zu Rasirmessern sehr taugliche Legirung. BRÉANT. — Mit wenig Platin legirter Stahl löst sich bei weitem rascher in verdünnter Schwefelsäure, als reiner. Diese schnellere Löslichkeit wird schon durch $^1/_{400}$ Platin hervorgebracht und ist am stärksten bei $^1/_{200}$ und $^1/_{100}$ Platin. Bei $^1/_{40}$ Platin nimmt sie bedeutend ab; mit $^1/_2$ Platin legirter Stahl löst sich nicht schneller, als reiner, und die Verbindung von 2 Th. Stahl und 9 Platin wird gar nicht mehr angegriffen. Dasselbe Verhalten zeigen diese Legirungen gegen andere verdünnte Säuren. FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 67).

Löst man die Verbindung von 100 Stahl mit 1 Platin (oder einem anderen nicht in Salpetersäure löslichen Metalle) in verdünnter Schwefelsäure, und behandelt das Ungelöste, welches Platin, Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, mit kochender Salpetersäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand. Dieser verpufft bei 200° gelinde und mit schwachem Licht, zersetzt sich aber bei allmählichem Erhitzen ohne Verpuffung; er löst sich in Salpetersalzsäure, welche dann viel Platin und wenig Eisen enthält. FARADAY u. STODART.

b. *Mit Gußeisen* giebt Platin ein dunkles, dehnbares, sehr hartes Metallgemisch. LEWIS.

C. *Eisenplatinjodid.* — Die blutrothe Lösung des Platinjodids in wässrigem Eisenjodür läßt beim Verdunsten im Vacuum eine amorphe zerfließliche Masse. Die wässrige Lösung setzt an der Luft Eisenoxyd ab, und verwandelt sich in eine carmoisinrothe Lösung von Platinjodid in Eisenchlorid. LASSAIGNE. — Aus Wasserstoffplatinchlorid und überschüssigem Eisenjodür durch Verdunsten neben Vitriolöl. Dem Kobaltsalz ganz ähnlich. Spec. Gew. etwa 3,455. Etwas zerfließlich. Ueberzieht sich an der Luft mit einer Schicht Eisenoxydhydrat. — Rhomboedrisch. Combinationen von R (Polkantenw. 76°26') mit der Basis 0P, dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2 und dem ersten stumpferen Rhomboeder $-\frac{1}{2}$R. Die Flächen des letzteren ziemlich stark entwickelt. — 0P : $-\frac{1}{2}$R = 132°40'; R : $-\frac{1}{2}$R = 128°16'. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 92).

D. *Eisenplatinchlorid.* — Bereitung und Krystallform wie bei dem Magnesiumsalz a. Das Abdampfen wird am besten unter der Glocke neben Vitriolöl vorgenommen. Die dunkelgelben (braungelben, leicht zerfließlichen, TOPSÖE) Krystalle bedecken sich an der Luft mit rothbraunem Pulver, auch ihre wässrige Lösung setzt dasselbe Pulver an der Luft ab. BONSDORFF. Spec. Gew. 2,714. TOPSÖE. Rhomboedrisch. Combinationen des Rhomboeders R mit Polkanten von 127°30' und dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2. Die vertical gestreiften Prismenflächen meist vorherrschend, Habitus der Krystalle dem Kobaltsalz ähnlich. — R : ∞P2 = 116°19'. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 149 und 150).

			BONSDORFF.
$FeCl^2$	127	22,08	21,32
$PtCl^4$	340	59,12	60,45
6 H^2O	108	18,80	
$FeCl^2,PtCl^4,6H^2O$	575	100,00	

Eisenoxydulsalze scheinen ohne Einwirkung auf Platodiammoniumchlorid. Eisenchlorid bildet damit kein Doppelsalz, sondern verwandelt dasselbe in Platindiammoniumchlorid (gef. 48,46 Proc. Chlor; Rechn. 48,41); bei überschüssigem Platodiammoniumchlorid wird alles Eisenchlorid zu Chlorür reducirt: $[4NH^3,Pt].Cl^2 + Fe^2Cl^6 = Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2 + 2FeCl^2$. BUCKTON.

Platin und Kobalt.

A. *Kobaltjodür-Platinjodid.* — Aus Wasserstoffplatinchlorid und überschüssigem Kobaltjodür neben Vitriolöl. — Rhomboedrisch. Die oft recht großen Krystalle sind Combinationen von R (Polkantenwinkel = 76°20') mit 0P, ∞P2 und $-\frac{1}{2}$R, und oft dadurch sehr verzerrt, daß zwei parallele Rhomboederflächen sich vorzugsweise ausdehnen. Auch das Prisma herrscht zuweilen vor. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 91). — Schwach zerfließlich unter Mattwerden der Krystallflächen und Verlust von Jod. Spec. Gew. 3,618. TOPSÖE.

			Topsöe (Mittel).
Co	59	4,99	
Pt	198	16,77	
6 J	762	64,52	64,55
9 H^2O	162	13,72	
$CoJ^2,PtJ^4,9H^2O$	1181	100,00	

B. *Kobaltbromür-Platinbromid.* — Durch Sättigen von Wasserstoffplatinbromid mit kohlens. Kobaltoxydul und Verdunsten neben Vitriolöl. — Karmoisinrothe, äußerst zerfließliche Krystalle von 2,763 spec. Gew. Rhomboedrisch. Combinationen des Hauptrhomboeders R mit Polkanten von 114°10′ und dem oft vorherrschend entwickelten Prisma zweiter Ordnung ∞P2. — R : ∞P2 = 122°55′ ungefähr. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 137).

			Topsöe.
Co	59	6,19	
Pt	198	20,77	
6 Br	480	50,37	50,20
12 H^2O	216	22,67	
$CoBr^2,PtBr^4,12H^2O$	953	100,00	

C. *Kobaltchlorür-Platinchlorid.* $CoCl^2,PtCl^4,6H^2O$. — Wie das Magnesiumsalz a (III, 1181), nur dunkler gelb. Bonsdorff. Gelbbraune, sehr zerfließliche Krystalle, Topsöe, von 2,699 spec. Gew., S. M. Jörgensen. Zerfällt beim Erwärmen unter Wasserverlust zu röthlichem Pulver. Topsöe. Rhomboedrisch. Das Hauptrhomboeder R mit Polkantenwinkeln von 127°32′ ist mit dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2 combinirt, und bildet mit diesem Kanten von 116°37′. Bisweilen kommt R allein sehr regelmäßig ausgebildet vor. Die Prismenflächen sind gewöhnlich stark vertical gestreift und geben unverläßliche Bilder. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 151).

D. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Kobaltoxydul. Sulphite of cobalt and platosammine.* Cleve. $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Co, 6H^2O$. — Aus dem Platosammoniumsalz $[2NH^3, Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099) und wässrigem Kobaltchlorür erhält man kleine rosenrothe, wohl ausgebildete Krystalle, sehr schwer in Wasser löslich. Sie verlieren kein Wasser neben Vitriolöl. Sie liefern mit Vitriolöl befeuchtet und geglüht 62,76 Proc. eines Gemenges von schwefels. Kobaltoxydul und Platin (Rechn. 63,14). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 28).

E. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit Platinchlorid.* — a. *Chloroplatinate of purpureocobalt.* Gibbs u. Genth. — Man fügt 1. die erwärmte Lösung des Purpureokobaltchlorids zu der des Wasserstoffplatinchlorids, Claudet, oder 2. man verfährt umgekehrt. — Röthlichgelbes, Claudet, schön braunrothes, Gibbs u. Genth, stark seidenglänzendes Krystallpulver, Claudet, aus mikroskopischen flachen, blaßröthlichbraunen, deutlich dichroistischen Nadeln bestehend. Gibbs u. Genth. — Läßt beim Glühen einen Rückstand, der in Salpetersäure gelöst und abgedampft bis auf den letzten Tropfen Krystalle von Kobaltchlorür-Platinchlorid liefert. Claudet (*Phil. Mag. J.* [4] 2, 253; *J. B.* 1851, 361). — Fast unlöslich in kaltem, sehr schwerlöslich in heißem Wasser. Wird weit schwieriger als die Platinchloriddoppelsalze der Alkalimetalle reducirt. So ist sehr langes Kochen mit Zink und Salzsäure zur vollständigen Abscheidung des Platins nöthig. Unterbricht

man die Operation vor vollständiger Reduction, so bilden sich beim Erkalten glänzende gelbe Krystalle, welche kein Platinsalmiak sind [wohl Zinkplatinchlorür, S. M. J.]. Schweflige Säure reducirt leicht und liefert eine rothe Lösung von Kobaltplatinchlorür. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 319; *J. B.* 1857, 227).

			CLAUDET (1).	BRAUN (1).	GIBBS u. GENTH (2).
10 NH^3	170	14,39			
2 Co	118	10,10	9,60	43,12	9,93
2 Pt	396	33,50	33,75		33,51
14 Cl	497	42,01	41,60		41,80
$[10NH^3,Co^2].Cl^6,2PtCl^4$	1181	100,00			

b. *Chloroplatinate of roseocobalt.* GIBBS u. GENTH. — In wässrigem Roseokobaltchlorid erzeugt Wasserstoffplatinchlorid einen blaß orangerothen Niederschlag, nach einer unvollständigen Analyse $[10NH^3, Co^2].Cl^6,2PtCl^4, 8H^2O$. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 23, 245). Später geben Sie an (*Das.* 320), auch eine Lösung von Roseochlorid bilde a. Ein von BRAUN (*Ammon. Cobalt-Verbind.*, Göttingen 1862, 14) erhaltenes Salz war aus salpeters. Roseokobaltoxyd dargestellt, daher nach KROK (*Acta Univers. Lund.* 1870) wahrscheinlich salpetersäurehaltig. Vergl. unten, J. — c. *Chloroplatinate of luteocobalt.* GIBBS u. GENTH. — *α.* $[12NH^3, Co^2].Cl^6, 3PtCl^4,6H^2O$. — Wasserstoffplatinchlorid fällt aus conc. wässrigem Luteokobaltchlorid (III, 485) diese Verbindung als schön orangegelben Niederschlag, welcher sich beim Umkrystallisiren aus viel heißem Wasser in Nadeln von *β* verwandelt. Diese Nadeln werden bei verdünnteren Lösungen statt des Niederschlages erhalten. — *β.* $[12NH^3,Co^2].Cl^6,4PtCl^4, 21H^2O$. — Gelbe monoklinische Nadeln, meist hohl und der Länge nach gestreift. Combinationen eines Prismas ∞P von 107°10′, dessen vordere stumpfe Kante durch ∞P$\bar{\infty}$ abgestumpft ist, mit der Basis 0P. — ∞P : ∞P$\bar{\infty}$ = 143°50′; 0P : ∞P$\bar{\infty}$ = 114°15′. Häufig Zwillinge, mit 0P an einander gewachsen. DANA (bei GIBBS u. GENTH) (*Sill. Am. J.* [2] 23, 329 und 330). — Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Wird beim Erhitzen grün, unter Abgabe von Ammoniak und Salmiak. Der grüne Rückstand liefert, in Wasser gelöst, kugelige Gruppen von kleinen röthlichgelben Krystallen. Zink zersetzt erst bei sehr langem Kochen. GIBBS u. GENTH.

		α.	GIBBS u. GENTH.
12 NH^3	204	12,27	
2 Co	118	7,10	7,05
3 Pt	594	35,72	35,41
18 Cl	639	38,42	
6 H^2O	108	6,49	
$[12NH^3,Co^2].Cl^6,3PtCl^4,6H^2O$	1663	100,00	

		β.	GIBBS u. GENTH.
12 NH^3	204	10,56	
2 Co	118	6,10	
3 Pt	594	30,73	31,16
18 Cl	639	33,06	33,54
21 H^2O	378	19,55	
$[12NH^3,Co^2].Cl^6,3PtCl^4,21H^2O$	1933	100,00	

F. *Schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid.* *Luteokoboltiak-sulfatkloridplatinaklorid.* KROK. — Bei Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zu dem Luteokobaltsalz $Cl^2.[12NH^3, Co^2].O^4.(SO^2)^2$ (III, 490) bildet sich eine gelbe krystallische Fällung, sehr schwer in reinem, leicht in heißem säurehaltigem Wasser löslich, daraus beim Erkalten in langen, schmalen Prismen krystallisirend. — In der durch Chlorbarium von Schwefelsäure befreiten Lösung erzeugt Quecksilberchlorid sofort eine gelbe Fällung, etwa 4 Proc. Platin haltend. — Oxals. Kali, $^2/_3$-gesättigt-

phosphors. Natron, Ferrocyankalium und Ferridcyankalium fällen weder die saure, noch die ammoniakalische Lösung. Chroms. Kali fällt die saure Lösung nicht, bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein schwachgelber, leicht in Säuren löslicher Niederschlag. KROK (*Acta Univers. Lund.* 1870).

	Bei 100°.		KROK (Mittel).
12 NH^3	204	22,07	21,37
2 Co	118	12,77	12,70
Pt	198	21,35	21,18
2 SO^4	192	20,77	20,67
6 Cl	213	23,04	21,28
$(SO^2)^2.O^4.[12NH^3,Co^2].Cl^2,PtCl^4$	925	100,00	97,20

G. *Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid.* — a. *Chloroplatinate of xanthocobalt.* GIBBS u. GENTH. — Aus Xanthokobaltchlorid (III, 495) und Wasserstoffplatinchlorid. — Schön orangegelbe Fällung, schwer in kaltem und heißem Wasser löslich; läßt sich aus heißer verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 24, 91).

			GIBBS u. GENTH.
10 NH^3	170	13,73	
2 Co	118	9,53	9,45
2 NO^2	92	7,43	
2 Pt	396	31,99	32,02
12 Cl	426	34,41	
2 H^2O	36	2,91	
$(NO)^2.O^2.[10NH^3,Co^2].Cl^4,2PtCl^4,2H^2O$	1238	100,00	

b. *Chloroplatinate of croceocobalt.* GIBBS. — In der wässrigen Lösung des von GIBBS (*Sill. Am. J.* [3] 6, 122) beschriebenen salpeters. Croceokobaltoxyds, $(NO)^4.O^4.[8NH^3,Co^2].O^2.(NO^2)^2$ erzeugt Natriumplatinchlorid nach kurzer Zeit kleine orangebraune Prismen, schwierig ohne Zersetzung umkrystallisirbar. GIBBS (*a. a. O.*).

	Neben Vitriolöl.		GIBBS.
8 NH^3	136	16,06	
2 Co	118	13,93	13,78
Pt	196	23,14	23,26
4 NO^2	184	21,73	
6 Cl	213	25,14	25,04
$(NO)^4.O^4.[8NH^3,Co^2].Cl^2,PtCl^4$	847	100,00	

H. *Salpetrig-salpetersaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid. Flavokobalt-Platinchlorid.* — $(NO)^2.(NO^2)^2.O^4.[10NH^3, Co^2].Cl^2, PtCl^4$. — Das (III, 496) beschriebene Flavokobaltchlorid hat nach späteren Angaben von GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 6, 830) die Zusammensetzung $(NO)^2.(NO^2)^2.O^4.[10NH^3, Co^2].Cl^2$. Das Platinsalz von obiger Zusammensetzung verliert kein Wasser bei der Temperatur der anfangenden Zersetzung. GIBBS.

J. *Salpetersaures Kobaltoxyd-Ammoniak mit Kobaltchlorid-Ammoniak-Platinchlorid. Purpureokoboltiak-nitratkloridplatinaklorid.* KROK. — Wird als gelbrothe (dunkelorangerothe, BRAUN) krystallische Fällung erhalten bei Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid und etwas Salzsäure zu wässrigem salpeters. Roseokobaltoxyd. KROK (*Acta Univers. Lund.* 1870). BRAUN (*Ammon. Cobalt-Verbind.*, Göttingen 1862, 14). — In kaltem Wasser fast un-

löslich; wird beim Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von Platinsalmiak und Kobaltoxydulsalz zersetzt. Verliert bei 100° langsam 2,68 Proc. Wasser (2 At. = 2,83). BRAUN.

	Bei 100°.		KROK (Mittel).	BRAUN (Mittel).
10 NH^3	170	13,79		
2 Co	118	9,58	9,59	39,85
2 Pt	396	32,02	32,04	
12 Cl	426	34,55	33,80	
2 NO^3	124	10,06		
$(NO^2)^2.O^2.[10NH^3,Co^2].Cl^4,2PtCl^4$	1234	100,00		

BRAUN, welcher die Salpetersäure im Salze übersah, gab für das bei gewöhnlicher Temp. getrocknete Salz die Formel: $3[10NH^3, Co^2Cl^6], 4PtCl^4, 4H^2O$ (Rechn. 39,05 Proc. Co + Pt, 2,46 H^2O). Seine Analyse reicht aber nicht aus, eine Formel sicher zu begründen. S. M. J.

Platin und Nickel.

A. *Platinnickel.* — Gleiche Theile beider Metalle vereinigen sich auf einer durch Sauerstoff in Flamme gesetzten Kohle rasch zu einem blaßgelbweißen, sehr politurfähigen, völlig dehnbaren Gemisch von der Schmelzbarkeit des Kupfers, dessen magnetische Kraft der des Nickels gleich ist. LAMPADIUS.

B. *Nickelplatinjodid.* — a. $NiJ^2, PtJ^4, 6H^2O$. — Krystallisirt beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung oder bei gewöhnlicher Temperatur bei großem Ueberschuß von Jodnickel. Sehr schwer rein zu erhalten. — Frisch bereitet sind die Krystalle metallglänzend braun, mit einem Stich ins Grünliche, aber sie verlieren bald den Glanz vollständig. Spec. Gew. 3,976. Schwach zerfließlich. Zersetzt sich beim Auflösen in Wasser. — Rhomboedrisch. Combinationen eines stumpfen Hauptrhomboeders R (mit Polkanten von 127°40′), des Prismas zweiter Ordnung ∞P2 und des ersten spitzeren Rhomboeders —2R. — R : ∞P2 = 116°40′. Die Flächen von R und ∞P2 sind meist im Gleichgewicht, —2R untergeordnet. Winkelmessungen annähernd. TOPSÖE. — b. $NiJ^2,PtJ^4,9H^2O$. — Aus den berechneten Mengen der Bestandtheile bei gewöhnlicher Temp. neben Vitriolöl. Dem Magnesium-, Mangan-, Zink-, Eisen- und Kobaltsalz ganz ähnlich in Glanz, Form und Habitus der Krystalle, aber äußerst zerfließlich. Spec. Gew. 3,549. Rhomboedrisch. Das Hauptrhomboeder R mit Polkanten von 76°17′, das Prisma zweiter Ordnung ∞P2, mitunter auch die Basis 0P und das erste stumpfere Rhomboeder —½R. — R : ∞P2 = 141°52′; R : 0P = 114°37′; R : —½R 127°. — Verliert an der Luft Jod und zersetzt sich sehr leicht beim Auflösen. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 93).

	a.	TOPSÖE (Mittel).			b.	TOPSÖE.	
Ni	59	5,24	5,57	Ni	59	4,99	
Pt	198	17,57	17,02	Pt	198	16,77	16,70
6 J	762	67,61	67,43	6 J	762	64,52	64,42
6 H^2O	108	9,58		9 H^2O	162	13,72	
$NiJ^2,PtJ^4,6H^2O$	1127	100,00		$NiJ^2,PtJ^4,9H^2O$	1181	100,00	

C. *Nickelplatinbromid.* — Grünlichbraune, äußerst zerfließliche, rhomboedrische Krystalle. Combinationen des Hauptrhomboeders R mit Polkan-

ten von 127°34′ und des meist senkrecht gestreiften Prismas zweiter Ordnung ∞P2. — R : ∞P2 = 116°9′. Prismenflächen vorherrschend. Spec. Gew. 3,715. Verliert im Exsiccator schnell das Wasser und zerfällt zu gelbem Pulver. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 137).

			Topsöe.
Ni	59	6,98	
Pt	198	23,43	22,90
6 Br	480	56,81	56,25
6 H^2O	108	12,78	
$NiBr^2,PtBr^4,6H^2O$	845	100,00	

D. *Nickelplatinchlorid.* — Bereitung und Krystallform wie die des Magnesiumsalzes; Farbe grüngelb. Bonsdorff. Olivengrüne, große Krystalle von grünlichgelbem Pulver und 2,798 spec. Gew. Rhomboedrisch. Combinationen des Rhomboeders R mit Polkanten von 127°22′ und dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2. — R : ∞P2 = 116°23′. R herrscht gewöhnlich vor. Die Prismenflächen senkrecht gestreift, das eine Flächenpaar mitunter so stark entwickelt, daß die Krystalle das Ansehen monoklinischer Tafeln erhalten. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 150).

			Topsöe.
Ni	59	11,41	
Pt	198	34,26	33,80
6 Cl	213	36,85	36,25
6 H^2O	108	18,68	
$NiCl^2,PtCl^4,6H^2O$	578	100,00	

E. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Nickeloxydul. Sulphite of Nickel and platosammine.* Cleve. — Wie das Kobaltsalz (III, 1205), aber aus salpeters. Nickeloxydul. — Fällt als blaß bläuliches oder grünliches Krystallpulver nieder, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Läßt beim Glühen 47,31 Proc. eines Gemenges von Platin und Nickeloxydul (Rechn. 47,30). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 27).

	Lufttrocken oder bei 100°.		Cleve.
$2NH^3$, O^6, $7H^2O$	256	44,37	
Ni	59	10,23	10,23
Pt	198	34,31	33,78
2 S	64	11,09	11,45
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Ni,7H^2O$	577	100,00	

F. *Nickelchlorür-Ammoniak mit Platinchlorür.* — Wie das Zinksalz. — In der Flüssigkeit goldglänzende, breite Nadeln, getrocknet graues Pulver. Thomsen.

Platin und Kupfer.

A. *Platinkupfer.* — Die Verbindung erfolgt erst in der Weißglühhitze. — Gleiche Gewichte Platin und Kupfer geben vor dem Knallgasgebläse ein blaßgelbes, in Farbe und spec. Gewicht dem Golde ähnliches, dehnbares, leicht von der Feile angreifbares, luftbeständiges Gemisch. Clarke. — Ein Gemisch von 26 Th. Kupfer und 1 Platin ist geschmeidig, rosenroth, von feinkörnigem Bruche.

B. *Schwefelplatinkupfer. Kupferplatin-Sulfoplatinat.* — Man übergießt Schwefelplatinnatrium (III, 1169) mit verdünnter Kupfervitriollösung bei möglichsten Luftabschluß, filtrirt nach längerer Einwirkung die Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet bei gelinder Wärme. — Schwach glänzende, dunkelblaugraue Pseudomorphosen nach dem Natriumsalze, bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. — Bei Luftzutritt erhitzt verglimmen sie wie Zunder mit Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelsäure und lassen ein Gemenge von Platin und Kupferoxyd. An kochende Salzsäure und Salpetersäure geben sie das Kupfer ab und lassen dunkelstahlgraue Nadeln. Selbst kochende Salpetersalzsäure zersetzt nur unvollständig. SCHNEIDER (*Pogg.* 139, 661; *J. B.* 1870, 230).

			SCHNEIDER.
2 Cu	127	13,91	14,03
3 Pt	594	65,06	63,51
6 S	192	21,03	20,55
$2CuS,2PtS,PtS^2$	913	100,00	98,09

C. *Kupferplatinbromid.* — Große braune Tafeln mit nicht spiegelnden Flächen, welche äußerst zerfließlich sind und nur aus syrupdicker Flüssigkeit krystallisiren. Verliert bei 110° alles Wasser und zerfällt zu braunrothem Pulver. Die scharfen Prismenkanten der wahrscheinlich rhombischen Krystalle sind durch ein Pinakoid abgestumpft. An den Enden des Prismas ein Doma parallel mit den Pinakoidflächen, zwischen Prismen- und Domenflächen eine Pyramide. Die nur annähernden Messungen ergaben: Prisma : Pinakoid = 126°35′; Doma : Pinakoid = 135°15′. Die Krystalle durch Ausdehnung der Pinakoidflächen tafelartig. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1868, 140).

			TOPSÖE (Mittel).
Cu	63,5	7,17	6,89
Pt	198	22,36	22,40
6 Br	480	54,21	54,43
8 H^2O	144	16,26	15,25
$CuBr^2,PtBr^4,8H^2O$	885,5	100,00	98,97

D. *Kupferplatinchlorid.* — Bereitung und Form des gewässerten Salzes wie die des Magnesiumsalzes. Die blaß olivengrünen Krystalle lassen sich am besten unter der Evaporationsglocke erhalten; aber bei zu langem Verweilen darin verwittern sie unter grüngrauer Färbung. Sie halten sich in erwärmter Winterluft, zerfließen aber in der Sommerluft. BONSDORFF. Nach TOPSÖE gewöhnlich bräunlichgrüne, ungemein zerfließliche, kleine rhomboedrische gestreifte Prismen ohne deutliche Endflächen und von 2,734 spec. Gew. Nur einmal erhielt TOPSÖE meßbare Krystalle. Das Hauptrhomboeder R mit Endkanten von 126°53′ ist combinirt mit dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2 und bildet damit Combinationskanten von 116°20′. Das senkrecht gestreifte Prisma ist vorherrschend und zeigt gewöhnlich ein Flächenpaar stärker entwickelt. Verliert bei 110° 13,13 Proc. Wasser (4 At. = 12,36). TOPSÖE (*a. a. O.* 1868, 154).

			TOPSÖE (Mittel).
Cu	63,5	10,90	11,98
Pt	198	33,99	33,32
6 Cl	213	36,57	36,12
6 H^2O	108	18,54	
$CuCl^2,PtCl^4,6H^2O$	582,5	100,00	

E. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligsaurem Kupferoxyd. Sulphite of copper and platosammine.* CLEVE. — Wie das Kobaltsalz (III, 1205), nur mit salpeters. Kupferoxyd. Aus der Mischung setzen sich bald hell bläulichgrüne, schief abgeschnittene Nadeln ab. — Lufttrocken verliert das Salz nichts neben Vitriolöl, bei 100⁰ entweichen 13,23 Proc. Wasser (4 At. = 13,20). — Sehr schwerlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure mit brauner Farbe. Salpetersalzsäure erzeugt hellgelbe Oktaeder, wahrscheinlich von Platindiammoniumchlorid. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 28).

			CLEVE.
$2NH^3, O^5, H^2O$	132	24,20	
Pt,CuO	277,5	50,87	51,16
2 S	64	11,73	12,48
$4 H^2O$	72	13,20	13,23
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Cu,5H^2O$	545,5	100,00	

F. *Platinchlorür-Ammoniak-Kupferchlorid. Platodiammoniumsalz.* — Bildet sich sogleich beim Vermischen der conc. Lösungen beider Salze. — Nach dem Trocknen bei 100⁰ schön olivengrünes Pulver, aus gelben metallglänzenden Blättchen bestehend. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt, so daß es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Bevor sich die Krystalle in Wasser lösen, werden sie farblos, beim Erwärmen scheidet sich schweres körniges Platindiammoniumchlorid ab. Die überstehende blaßgrüne Flüssigkeit giebt nach hinreichender Concentration auf Zusatz von Weingeist einen grünlichen Niederschlag von einer Verbindung von Platodiammoniumchlorid mit Kupferchlorür: $2([4NH^3,Pt].Cl^2, CuCl^2) = [4NH^3,Pt].Cl^2, Cu^2Cl^2 + Cl^2.[4NH^3,Pt].Cl^2$; eine ganz ähnliche Verbindung entsteht aus Platodiammoniumchlorid und einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür. BUCKTON.

			BUCKTON (Mittel).
$4 NH^3$	68	14,42	
Pt	198	41,99	41,51
Cu	63,5	13,47	14,10
4 Cl	142	30,12	
$[4NH^3,Pt].Cl^2,CuCl^2$	471,5	100,00	

G. *Kupferchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür.* — Isomer mit dem vorigen Salz. — 1. Man gießt conc. Wasserstoffplatinchloridlösung in ebenfalls conc. wässriges Kupferchlorür-Ammoniak. MILLON u. COMMAILLE (*Compt. rend.* 57, 822; *J. B.* 1863, 289). — 2. Kupferchlorür löst sich leicht in Wasserstoffplatinchlorid. Aus der Lösung fällt Ammoniak zuerst Kupferoxydhydrat, welches sich bei überschüssigem Ammoniak wieder löst, während sich ein violettes Krystallpulver abscheidet. THOMSEN (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1867; *J. B.* 1868, 278). — 3. Man versetzt wässriges Ammoniumplatinchlorür in Antheilen mit einer ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung. So wird das Salz am reinsten und schönsten erhalten. THOMSEN. — Violetter bis grauer krystallischer Niederschlag, aus vierseitigen Prismen bestehend, in trocknem Zustande sehr beständig. MILLON u. COMMAILLE. THOMSEN. Verliert kein Wasser bei 150⁰, bei höherer Hitze entweichen Salmiak, Chlorwasserstoff und Stickstoff, während Kupferchlorür und Platin bleiben. THOMSEN. — Fast unlöslich in Wasser, wird erst

durch langes Waschen theilweise zersetzt. MILLON u. COMMAILLE. THOMSEN. Unlöslich in Weingeist. MILLON u. COMMAILLE. Leicht beim Erwärmen in verdünnter Salzsäure löslich, daraus wieder und reiner durch Ammoniak fällbar. Aus der salzsauren Lösung fällt vorsichtig zugesetztes kohlens. Ammoniak fast alles Kupfer als basisches Kupferchlorid, während das rothe Filtrat Ammoniumplatinchlorür hält. — Schwefelwasserstoff, zu dem in Wasser vertheiltem Salz geleitet, zersetzt zuerst das Kupferchlorid-Ammoniak. Selbst wenn das nicht zersetzte Salz nur sehr wenig beträgt, hält die Flüssigkeit keinen freien Schwefelwasserstoff; sie ist alkalisch und hält Ammoniumplatinchlorür: $4NH^3,CuCl^2,PtCl^2 + H^2S = CuS + 2NH^3 + 2NH^4Cl, PtCl^2$. — Bei weiterem Zuleiten von Schwefelwasserstoff und Erwärmen wird alles Platin gefällt, so daß die Flüssigkeit nur noch Salmiak hält: $4NH^3,CuCl^2,PtCl^2 + 2H^2S = 4NH^4Cl + CuS + PtS$. THOMSEN.

			THOMSEN (Mittel).
4 NH^3	68	14,42	14,36
Cu	63,5	13,47	13,26
Pt	198	41,99	42,25
4 Cl	142	30,12	29,79
$[4NH^3,Cu].Cl^2,PtCl^2$	471,5	100,00	99,66

MILLON u. COMMAILLE geben dieselbe Formel.

H. *Platin-Kupfer-Zink.* — 7 Th. Platin mit 16 Th. Kupfer in der Weißglühhitze unter einer Decke von Borax und Kohle zusammengeschmolzen, dann nach der Entfernung des Tiegels aus dem Feuer mit 1 Th. Zink durch Umrühren vereinigt, liefern ein goldfarbiges, höchst streckbares, nicht rostendes, nur durch kochende Salpetersäure angreifbares Gemisch. COOPER. Schon eine Spur Eisen macht es wenig geschmeidig. — Andere Vorschriften: 1 Th. Platin, 6 Kupfer, 1 Messing und 1 Zink; oder: 2 Th. Platin, 2 Silber, 12 Kupfer, 1 Messing, 1 Zink. BURLE (*J. Chim. méd.* 8, 557).

Platin und Quecksilber.

A. *Platinamalgam.* — Geschmiedetes Platin nimmt in der Kälte das Quecksilber selbst in 6 Jahren nicht an; beim Erhitzen erhält es einen Ueberzug von Quecksilber, der sich leicht abwischen läßt. DANIELL. — 1. Man reibt Platinschwamm mit Quecksilber zusammen. BÖTTGER wendet einen erwärmten Mörser an; DANIELL fügt beim Reiben Wasser hinzu, am besten Essigsäure haltendes, welches die Amalgamation beschleunigt. — 2. Man bringt in conc. Wasserstoffplatinchlorid einprocentiges Natriumamalgam. Hierbei entwickelt sich reichlich Wasserstoff, bei zu großer Concentration scheidet sich Platin für sich als zartes schwarzes Pulver ab. BÖTTGER. — 3. Man reibt 2 Maß mit Wasser zu einem Brei angemachten Platinsalmiak mit ungefähr 1 Maß Natriumamalgam zusammen. Der Platinsalmiak schwärzt sich unter zischender Entwicklung von Ammoniak [und Wasserstoff]; nach beendigter Gasentwicklung ist das Amalgam gebildet, welches mit Wasser durch Decantiren gewaschen wird. BÖTTGER. — 4. Bleibt Quecksilber längere Zeit mit wässrigem Wasserstoffplatinchlorid in Berührung, so entsteht teigiges Platinamalgam. JOULE (*Chem. Soc. J.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 282). — Das nach (1) erhaltene Amalgam ist fest, wenn das Platin vorherrscht, salbenartig weich bei vorwiegendem Quecksilber. Es verliert erst in starker Rothglühhitze das Quecksilber, wo das Platin fein zertheilt und blasig, DANIELL (*Schw.* 33, 110), wenn jedoch während des

Glühens Druck angewandt wird, bearbeitbar zurückbleibt. MUSSIN-PUSCHKIN (*A. Gehl.* 3, 453). Zum Ueberziehen des Kupfers, Silbers und Goldes mit Platin anwendbar (*Gilb.* 24, 402). Das nach (2 oder 3) erhaltene Amalgam, welches als ein dickflüssiger Brei erscheint, im Uhrglase über einer einfachen Weingeistlampe erhitzt, läßt unter Kochen eine graue zusammenhängende Masse; diese nach dem Abkühlen gepulvert und wieder geglüht, läßt ein schwarzes mattes Pulver, welches auch nach längerem Erhitzen noch 7,7 Proc. Quecksilber hält. Es zeigt nach mehrstündigem Kochen mit conc. Salpetersäure, die selbst in 24 Stunden fast gar kein Quecksilber entzieht, Waschen mit Wasser und Trocknen die entzündenden Wirkungen des Platins auf Wasserstoff und Weingeist in hohem Maße, seines Gehaltes an Quecksilber ungeachtet. Bei stärkerem Glühen läßt es graues zusammengesintertes Platin, welches Wasserstoffgas nicht mehr entzündet. Das schwarze Pulver löst sich nicht in kalter, aber in warmer Salpetersalzsäure. — Digerirt man das Platinamalgam, statt es zu erhitzen, sogleich mit oft erneuerter Salpetersäure, so bleibt ein schwarzes Pulver, mit wenig glänzenden Theilen reinen Platins gemengt, welches in der Kälte mit Luft gemengten Wasserstoff nicht entzündet, aber in der Wärme darin unter Knistern und Funkensprühen erglüht und sich unter Entzündung des Gases in Platinschwamm verwandelt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 278). Verschiedene Proben des nach (4) elektrolytisch dargestellten Amalgams hielten auf 100 Th. Quecksilber: a 12, b 15,48, c 21,6, d 34,76, e 43,2 Platin (Rechn. für Hg^2Pt: 100 : 49,5). a war weich, von lebhaftem Metallglanz, fettig anzufühlen; b gleichfalls weich, erst beim Reiben Glanz annehmend, von 14,29 spec. Gew.; c und d fast dunkelgrau, nicht glänzend, d von 14,6 spec. Gew.; e blieb unter sehr starkem Druck. JOULE.

B. Kalomel löst sich in erwärmtem Wasserstoffplatinchlorid, bei dessen Erkalten nicht weiter untersuchte Krystalle entstehen. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 353). — Das Kalomel zersetzt sich mit Wasserstoffplatinchlorid in sich lösendes Quecksilberchlorid und sich abscheidendes Quecksilber. Aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen zuerst viel Quecksilberchlorid, schließlich bleibt eine dunkelbraune, sehr zerfließliche amorphe Masse, Platin- und Quecksilberchlorid haltend, in deren wässriger Lösung Ammoniak einen hellgelben Niederschlag erzeugt, Quecksilber, Platin und Ammoniak enthaltend. BIRNBAUM (*Zeitschr. Chem.* 1867, 521; *J. B.* 1867, 320).

Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit wässrigem Wasserstoffplatinchlorid einen braunen (einen anfangs hellgelben, bald sich bräunenden, COMMAILLE) Niederschlag, welcher bei gelindem Erhitzen ein Sublimat von Kalomel giebt und Platinoxydul läßt. BERZELIUS (*Lehrb.*). Bei fractionirter Fällung werden die Niederschläge immer langsamer braun, zuletzt bleiben sie gelb. In der Hitze erhält man metallisches Platin. — Die Niederschläge verlieren bei einmaligem Waschen fast alle Salpetersäure, bei längerem Waschen gehen sie durchs Filter. Sie halten alle Wasser, das noch nicht bei 115° entweicht. — In der Röhre erhitzt, geben sie ein weißes, stellenweise rothes Sublimat, aus Kalomel, wenig Quecksilberoxyd und etwas Sublimat bestehend, und lassen Platin. — Ammoniak schwärzt die Niederschläge schnell, Kali noch schneller. Kochende Salpetersäure löst langsam, aber vollständig, kochende Salzsäure scheidet Platinschwarz ab. — Bei überschüssigem Platinchlorid haben die Niederschläge eine wechselnde Zusammensetzung. Bei überschüssigem salpeters. Quecksilberoxydul scheint die Zusammensetzung constant und zwar dieselbe, einerlei ob überschüssiges Quecksilbersalz in die Platinlösung (Anal. 1) oder die Platinlösung in überschüssige Quecksilberlösung (Anal. 2) gegossen wird. COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 263; *J. B.* 1866, 268).

			COMMAILLE.	
			(1)	(2)
Pt	198	15,69	14,85	15,04
4 Hg	800	63,39	65,28	64,25
4 Cl	142	11,25	11,27	11,70.
2 O	32	2,54		
5 H^2O	90	7,13		
$Hg^2Cl^2,2HgO,PtCl^2,5H^2O$	1262	100,00		

C. *Schwefelplatinquecksilber - Quecksilberchlorid.* — Die Krystalle des Schwefelplatinnatriums, $2Na^2S,2PtS,PtS^2$ (III, 1169), verwandeln sich bei Einwirkung von kalt gesättigter wässriger Quecksilberchloridlösung, bis keine Farbenveränderung mehr eintritt, in ein schwammartig aufgetrocknetes Haufwerk dünner, dunkelaschgrauer, fast glanzloser Nadeln. — Vollkommen luftbeständig. In der Röhre erhitzt geben sie ein Sublimat von Schwefelquecksilber, Quecksilber und Kalomel. Beim Erhitzen an der Luft entweicht zuerst Chlorquecksilber, bei höherer Temp. unter Verglimmen schweflige Säure, der Rückstand besteht aus Pseudomorphosen von Platin. — Salzsäure greift selbst in der Wärme nicht an, Salpetersalzsäure zersetzt, aber löst selbst bei langem Kochen nicht vollständig. SCHNEIDER (*Pogg.* 139, 663; *J. B.* 1870, 230).

			SCHNEIDER.
3 Pt	594	34,34	34,94
4 Hg	800	46,32	
4 Cl	142	8,22	6,62
6 S	192	11,12	12,23
$2HgS,2PtS,PtS^2,2HgCl^2$	1728	100,00	

D. *Salpetrigsaures Quecksilberplatinoxydul.* — Aus dem wässrigen salpetrigs. Platinoxydul-Kali fällt schwach saures salpetrigs. Quecksilberoxydul einen gelbweißen, sich schnell absetzenden Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Fällung ist auch bei überschüssigem Quecksilbersalz nicht vollständig. — Mikroskopische, kreuzweise zusammengewachsene, zugespitzte kurze flache Prismen. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, bei 60° 1,52 Proc. Wasser (1 At. = 1,48) und wird dabei gelb. Schwärzt sich bei 100°. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar,* Upsala 1861, 45; *J. B.* 1861, 319).

		Bei 60°.		LANG (Mittel).
2 Hg^2O	832	69,45	68,69	
PtO	214	17,86	18,06	
2 N^2O^3	152	12,69		
$2Hg^2O,PtO,2N^2O^3$	1198	100,00		

E. *Platinjodür-Ammoniak mit Quecksilberjodid. Platodiammoniumsalz.* — 1. Man fällt Platodiammoniumchlorid (III, 1117) mit Kaliumquecksilberjodid. — 2. Man schüttelt Platindiammoniumjodid (III, 1106) mit Quecksilber und Wasser bis zur Entfärbung, kocht längere Zeit mit dem abgeschiedenen Quecksilberjodür und läßt das Filtrat erkalten. — Citrongelbe, mehrere mm lange, schief abgeschnittene Nadeln, parallel zusammengewachsen, daher gezahnt erscheinend. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz ist wasserfrei. Aeußerst schwer in kaltem Wasser löslich. Beim Kochen wird es theilweise unter Abscheidung von rothem Quecksilberjodid zersetzt, das Filtrat scheidet das unzersetzte Salz wieder ab (gef. 13,7, Rechn. 13,87 Proc. Quecksilber); die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid noch mehr Salz ab. S. M. JÖRGENSEN.

	Neben Vitriolöl.		Jörgensen.
4 NH^3	68	4,76	
Pt	198	13,87	13,74 13,70
2 Hg	400	28,01	
6 J	762	53,36	53,38
$[4NH^3,Pt].J^2,2HgJ^2$	1428	100,00	

F. *Platinchlorür-Ammoniak mit Quecksilberchlorid. Platodiammoniumsalz.* — Aus der Lösung von Platodiammoniumchlorid fällt Quecksilberchlorid ein voluminöses krystallisches Salz, in siedendem Wasser leicht löslich, daraus bei langsamem Erkalten in federigen Aggregaten von kleinen Würfeln, bei schnellem in perlglänzenden Blättchen anschießend. Unlöslich in Salzsäure. Krystallisirt regelmäßiger aus der sauren, als aus der neutralen Lösung. Buckton.

	Bei 120°.		Buckton (Mittel).
4 NH^3	68	11,18	
Pt	198	32,58	32,57
Hg	200	32,89	
4 Cl	142	23,35	23,30
$[4NH^3,Pt].Cl^2,HgCl^2$	608	100,00	

Platin und Silber.

A. *Platinsilber.* — Das Silber wird durch Aufnahme von Platin weniger weiß, weniger streckbar und härter; bei ruhigem Schmelzen der Legirung setzt sich ein platinreicheres Gemisch zu Boden. Erhitztes Vitriolöl nimmt das Silber auf mit Zurücklassung des Platins. d'Arcet. Salpetersäure löst mit dem Silber immer etwas Platin auf. — Nach How bleibt ein schwärzlichbraunes, silberhaltendes Pulver. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand löst sich nach mäßigem Erhitzen bis auf etwas gelblichbraunes Pulver in wenig Wasser. Beim Verdünnen der Lösung entsteht eine weiße Fällung, die davon abgegossene Flüssigkeit setzt allmählich gelbe Flocken ab, vielleicht von einem basisch-salpeters. Platin-Silber-Doppelsalz, vollständig in Ammoniak, größtentheils in Essig- und Salpetersäure löslich. How (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, 48; *J. B.* 1854, 366).

B. *Schwefelplatinsilber. Silberplatin-Sulfoplatinat.* — Wie Schwefelplatinblei (III, 1201), nur mit Anwendung von verdünntem salpeters. Silberoxyd. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendigt. — Lockeres wolliges Aggregat aschgrauer Pseudomorphosen nach dem Natriumsalz, von schwachem Glanz, luftbeständig. — Bei Luftabschluß erhitzt liefern sie reichlich Schwefel und lassen ein Gemenge von Silber und Platin. Auch beim Erhitzen an der Luft oder im Wasserstoffstrome bleibt dasselbe Gemenge. — Salzsäure greift nicht an, Salpetersäure entzieht beim Erwärmen das Silber und läßt Schwefel mit Schwefelplatin. Salpetersalzsäure wirkt unter Bildung von Chlorsilber kräftig ein und löst etwas Platin, doch widersteht ein Theil des Schwefelplatins hartnäckig der Säure. Schneider (*Pogg.* 138, 624; *J. B.* 1869, 203).

			Schneider (Mittel).
4 Ag	432	35,47	35,68
3 Pt	594	48,76	48,34
6 S	192	15,77	15,41
$2Ag^2S,2PtS,PtS^2$	1218	100,00	99,43

C. *Schwefligsaures Silber-Platinoxydul.* — Bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu schwefligs. Platinoxydul-Kali entsteht eine weiße, dem Chlorsilber ähnliche Fällung. — Amorph, schwärzt sich nicht sehr leicht im Lichte. Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. Löst sich leicht schon in kaltem Ammoniak. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861, 30).

	Bei 100°.		LANG.
3 Ag^2O	696	59,69	58,80
PtO	214	18,35	18,12
4 SO^2	256	21,96	
$3Ag^2.O^2.SO,Pt.O^2.SO$	1166	100,00	

D. *Silberplatinchlorür.* — Chlorsilber löst sich reichlich in conc. wässrigem Wasserstoffplatinchlorid, krystallisirt aber beim Einengen unverändert. BIRNBAUM (*Zeitschr. Chem.* 1867, 520; *J. B.* 1867, 320). — a. Beim Vermischen von möglichst säurefreiem Wasserstoffplatinchlorid mit salpeters. Silberoxyd entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag, der eine Verbindung von Chlorsilber mit Platinoxychlorid zu sein scheint, beim Glühen Chlor entwickelt und Platin mit Chlorsilber läßt, und der an Salzsäure alles Platin abgiebt. VAUQUELIN. Der Niederschlag giebt an Ammoniak nur einen Theil des Chlorsilbers ab, während ein gelbes Gemenge von Platinsalmiak mit Chlorsilber bleibt. Aus diesem zieht kochendes Wasser zuerst Platinsalmiak, dann auch etwas Chlorsilber. Nach dem Glühen giebt der Niederschlag an Ammoniak alles Chlorsilber ab. HERBERGER (*Repert.* 55, 210). Bei Zusatz von genug salpeters. Silberoxyd zu Wasserstoffplatinchlorid wird besonders in der Wärme alles Platin als gelbes Silberplatinchlorür, AgCl, $PtCl^2$, gefällt. Dieses wird am Lichte allmählich grau, schwärzt sich aber selbst im directen Sonnenlichte nicht. An Ammoniak giebt es alles Chlorsilber, an Salzsäure einen Theil des Platinchlorürs als Platinchlorid ab, beim Kochen mit stark ammoniakalischem Weingeist bildet sich Platinschwarz. COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 262; *J. B.* 1866, 267). Diese Bildungs- und Zersetzungsweisen sind ganz unverständlich. S. M. J. Vergl. auch Platinchlorid (III, 1082).

b. $2AgCl,PtCl^2$. — Kaliumplatinchlorür giebt auch mit unzureichendem salpeters. Silberoxyd einen amorphen Niederschlag von der Farbe des gefällten Schwefelmangans. Bei genug Silbersalz ist das Filtrat platinfrei. — Schwärzt sich sehr leicht am Lichte. Völlig unlöslich in kaltem und heißem Wasser, wird jedoch beim Kochen mit Wasser dunkelgelb. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. Salzsäure zieht, besonders in der Wärme, alles Platinchlorür aus (gef. 51,29 Proc. rückständiges Chlorsilber; Rechn. 51,62). — Ammoniak löst das Chlorsilber allmählich und läßt einen gelben Rückstand, welcher sich beim Behandeln mit mehr Ammoniak farblos löst. Die Lösung giebt beim Verdunsten ein gelbes Pulver, wahrscheinlich Platosemidiammoniumchlorid, und ein fast farbloses prismatisches Salz, wahrscheinlich Platodiammoniumchlorid. LANG (*Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förh.* 1861, 228; *J. B.* 1862, 230).

	a. Bei 120°.		COMMAILLE.		b. Bei 100°.		LANG.
Ag	108	26,18	26,66	2 Ag	216	38,85	38,91
Pt	198	48,00	48,39	Pt	198	35,61	35,48
3 Cl	106,5	25,82	24,05	4 Cl	142	25,55	25,60
$AgCl,PtCl^2$	412,5	100,00	99,10	$2AgCl,PtCl^2$	556	100,00	99,99

E. *Platinchlorürphosphorigsaures Silberoxyd.* $Ag^2.O^2.PHO,PtCl^2$. — Die Lösung der platinchlorürphosphorigen Säure a (III, 1087) giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelbweißen Niederschlag von nicht ganz constanter Zusammensetzung (gef. 38,19 Proc. Ag; Rechn. für obige Formel: 38,1). SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 494).

Die Lösung des Platinoxychlorürphosphorigsäureanhydrids L, a (III, 1088) giebt mit salpeters. Silberoxyd einen schwach gelblichen, fast weißen Niederschlag, der Salpetersäure hält. Gef. in dem im Vacuum getrockneten Niederschlage 6,83 Proc. P, 23,33 Pt, 2,19 Cl, 51,25 Ag; (Rechnung für die Verbindung oder das Gemenge $Ag^4.O^4.P^2HO^2.PtCl + Ag^4.O^4.P^2HO^2.Pt.O.NO^2$: 7,5; 23,6; 2,1; 51,6). — Die Lösung des Anhydrids L, b (III, 1088), $H^3.O^3.P^2O^2.PtCl$, giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weißen Niederschlag, der im Vacuum getrocknet, 5,57 Proc. Chlor, 41,8 Proc. Silber hielt (Rechnung für die Verbindung oder das Gemenge $Ag^3.O^3.P^2O^2.PtCl + Ag^2.O^2.P^2HO^3.PtCl$: 5,5 und 41,8). Schützenberger (*Bull. soc. chim.* [2] 18, 155).

Durch Einwirkung von Jod auf erhitztes Fluorsilber in Platingefäßen bildet sich außer Jodfluor und Jodsilber ein Doppelsalz von Jodsilber und Fluorplatin. Gore (*Phil. Mag.* [4] 41, 309; *J. B.* 1871, 342). Vergl. III, 948—949. Aehnlich ist der Vorgang, wenn Fluorsilber in Platingefäßen durch Brom oder Chlor bei hoher Temp. zersetzt wird. Gore (*Chem. News* 23, 13; *Chem. Centr.* 1871, 277). Vergl. I, 2, 430.

F. *Salpetrigsaures Silber-Platinoxydul.* — Krystallisirt sogleich aus dem heißen conc., nach einiger Zeit aus dem verdünnten wässrigen Gemisch von salpetrigs. Platinoxydulkali und Silbersalpeter. Bei Umkrystallisiren aus heißem Wasser erhält man deutlichere Krystalle. Rosetten von feinen, fast farblosen Nadeln mit einem Stich ins Gelbe. — Schwärzt sich ziemlich leicht am Lichte und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung oder Detonation. — Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert im Vacuum oder bei 100° nicht an Gewicht. — Das feste Salz verwandelt sich mit Ammoniak in eine weiße Krystallmasse, in warmem Wasser leicht löslich, daraus als Prismen krystallisirend, welche der auf ähnliche Weise aus salpetrigs. Platinoxydul-Kali entstehenden Verbindung ganz ähnlich sind. Lang (*Om några nya platinaoxydulföreningar*, Upsala 1861, 48).

		Bei 100°.	Lang (Mittel).
Ag^2O	232	38,89	38,68
PtO	214	35,78	35,87
2 N^2O^3	152	25,72	
$2Ag.O.NO,Pt.O^2.(NO)^2$	598	100,00	

G. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligs. Silberoxyd.* — a. *Sulphite of silver and platosammine.* Cleve. — Aus dem Platosammoniumsalz $[2NH^3, Pt].O^2.(SO)^2.O^2.(NH^4)^2$ (III, 1099) fällt salpeters. Silberoxyd ein schneeweißes Pulver, welches sich unter der Mutterlauge bald in mikroskopische, moosähnliche, krystallische Aggregate verwandelt. — Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl 81,78 Proc. eines Gemenges von Platin und schwefels. Silberoxyd (Rechn. 81,46). Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, *No.* 9, 25). — b. *Sulphite of silver and platosemidiammine.* Cleve. — Aus dem Platosemidiammoniumsalz $[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^3.O^4.(NH^4)^4$ (III, 1099) und salpeters. Silberoxyd. Weißer, käsiger Niederschlag. Cleve (*a. a. O.*, 51).

	a. Bei 100°.		Cleve.
$2NH^3, H^2O, O^6$	148	23,64	
Pt	198	31,63	32,55
2 Ag	216	34,50	34,17
2 S	64	10,23	10,21
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^2.O^2.Ag^2,H^2O$	626	100,00	

	b. Bei 100°.		Cleve (Mittel).
$2NH^3,O^9$	174	19,80	
Pt	198	21,89	21,28
4 Ag	432	47,79	47,62
3 S	96	10,62	10,93
$[2NH^3,Pt].O^2.(SO)^3.O^4.Ag^4$	904	100,00	

H. *Chlorsilber-Ammoniak mit Platinchlorür.* — $4NH^3,2AgCl,PtCl^2$. — Wie das Zinksalz (III, 1196, H). — Lange spitze Nadeln, frisch gefällt rosa; verändert aber seine Farbe schon beim Auswaschen. Das trockne Salz verliert sehr leicht Ammoniak und läßt einen grünen Körper, welcher bei weiterem Erhitzen unter Verlust von Salmiak zu einem Gemenge von Platin und Chlorsilber wird, 77,9 bis 79 Proc. betragend (Rechn. 77,72), und mit einem Chlorgehalt von 11,15 Proc. des Salzes (Rechn. 11,38). THOMSEN.

J. *Chlorsilber-Ammoniak mit Platinchlorid.* — $2NH^3,2AgCl,PtCl^4,H^2O$. — Man versetzt die frisch dargestellte Lösung von möglichst säurefreiem Wasserstoffplatinchlorid mit nicht hinreichender ammoniakalischer Chlorsilberlösung. Der sogleich entstehende gelbe körnige Niederschlag wird schnell mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gelb ist. Das ganz klare gelbe Filtrat scheidet allmählich einen weißen Niederschlag ab, nach BIRNBAUM eine Silberverbindung des Chlorids einer Platinbase. — Unter dem Mikroskop deutlich krystallisch, hat der Niederschlag, neben Vitriolöl getrocknet, obige Zusammensetzung. Er schwärzt sich sehr langsam am Lichte, verliert bei 100° das Wasser und läßt bei höherer Temp. ein Gemenge von Platin und Chlorsilber. — In Wasser ganz unlöslich. Kali treibt schon in der Kälte das Ammoniak aus. Kohlens. Natron zersetzt beim Kochen so, daß sich alles Silber und ein Theil des Platins als schmutzig gelber Niederschlag abscheiden, während der größere Theil des Platins mit gelber Farbe in Lösung geht, daraus nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Salmiak als Platinsalmiak fällbar. BIRNBAUM (*Zeitschr. Chem.* 1867, 520; *J. B.* 1867, 320).

K. *Salpetrigsaures Platinoxyd-Ammoniak mit salpetrigsaurem Silberoxyd. Argento-nitrite of chloro-platinammine.* CLEVE. — Wird 1 At. Platinammoniumsalz $Cl^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^2$ (III, 1152, L''', b, α) mit 2 At. salpetrigs. Silberoxyd in siedendem Wasser gelöst, so scheiden sich beim Erkalten kleine gelbweiße rhombische Schuppen ab, leicht in heißem, schwieriger in kaltem Wasser löslich. — Wasserfrei. Bildet beim Kochen mit 1 At. Chlorbarium Chlorsilber, und aus dem Filtrat schießen beim Erkalten barytfreie rhombische Schuppen an. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handlingar* 10, *No.* 9, 38).

			CLEVE.
$2NH^3, 4NO^2$	218	31,03	
Pt	198	28,15	28,32
2 Ag	216	30,73	29,91
2 Cl	71	10,09	10,00
$Cl^2.[2NH^3,Pt].O^2.(NO)^4.O^2.Ag^2$	703	100,00	

Platin und Gold.

Platingold. — a. Bei 7 Th. Platin auf 3 Th. Gold im stärksten Essenfeuer unschmelzbar. Die Gemische mit mehr Gold sind darin schmelzbar. PRINSEP. — b. 2 Th. Platin auf 1 Th. Gold. Spröde. CLARKE. — c. 1 Th. Platin auf 1 Th. Gold. Sehr dehnbar, fast von der Farbe des Goldes. CLARKE. — d. 1 Th. Platin auf 9,6 Th. Gold. Von der Farbe des Goldes und vom spec. Gew. des Platins. CLARKE (*Gilb.* 62, 269). — e. 1 Th. Platin auf 11 Th. Gold. Grauweiß, wie schmutzig gewordenes Silber. HATCHETT.

Fernere Verbindungen des Platins.

Mit allen folgenden Metallen.

SECHS UND VIERZIGSTES KAPITEL.

PALLADUM.

Außer den (III, 1052) erwähnten Abhandlungen:

WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1804, 419; *A. Gehl.* 5, 175. — *Phil. Transact.* 1805, 316; *N. Gehl.* 1, 231.
CHENEVIX. *Phil. Transact.* 1803, 4; *A. Gehl.* 1, 174.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 88, 167; *Schw.* 12, 265; *A. Tr.* 24, 1, 273.
BERZELIUS. *Schw.* 7, 66. — *Pogg.* 13, 454.
FISCHER. *Schw.* 51, 192. — *Pogg.* 71, 431.
KANE. *Phil. Trans.* 1842, 275.
H. MÜLLER. *Ueber die Palladamine*, Göttingen 1853; *Ann. Pharm.* 86, 341; *J. B.* 1853, 382.

Geschichte. Von WOLLASTON 1803 entdeckt und untersucht. Die Behauptung von CHENEVIX, es sei eine Verbindung von Platin und Quecksilber, wurde von VAL. ROSE u. GEHLEN (*A. Gehl.* 1, 529), von TROMMSDORFF (*A. Gehl.* 2, 238) und WOLLASTON als unrichtig erwiesen. BERZELIUS lehrte das Palladiumoxyd und viele andere Verbindungen des Palladiums, GRAHAM den Palladiumwasserstoff kennen.

Vorkommen. 1. In einzelnen Körnern von reinem Palladium mit den Körnern des Platinerzes aus Brasilien gemengt. WOLLASTON (*Phil. Trans.* 1809, 1, 89; *Gilb.* 36, 303). Auch zu Tilkerode am Harz findet sich gediegen Palladium, mit Gold und Selenblei gemengt (früher für Selenpalladium gehalten), BENNECKE, RIENECKER u. ZINKEN (*Pogg.* 16, 491), G. ROSE (*Pogg.* 55, 329). — 2. In fast allen Platinerzen. Siehe die III, 1054 f. angeführten Analysen. — 3. In Verbindung mit Gold in einem Goldsande von Zacotinga und Condonga in Brasilien, der mit Eisenglanz gemengt ist. CLOUD (*Gilb.* 36, 310; *Schw.* 1, 370); JOHNSON u. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 11, 309). Das Palladium beträgt darin 5 bis 6 Proc. COCK. — 4. In Verbindung mit viel Gold und wenig Silber in dem, *Oro pudre* genannten Erze aus der Capitania Porpez in Südamerika; 10 Proc. betragend. BERZELIUS (*Pogg.* 35, 514).

Darstellung. Verarbeitet man Platinerze nach einer der III, 1055 u. f. beschriebenen Methoden, so kann man aus dem mit Salpetersalzsäure bereiteten und durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreiten Auszuge durch genaues Neutralisiren mit kohlens. Natron und Vermischen mit Cyanquecksilber das Palladium als Palladiumcyanür fällen. WOLLASTON. — Arbeitet man nach III, 1057 [5], so erhält man eine Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür und Ammoniumrhodiumsesquichlorid in Salmiak, welche man abdampft und vorsichtig glüht. Indem man den Rückstand im Wasserstoffstrome reducirt, die erhaltenen Metalle in Salpetersalzsäure löst, die Lösung fast bis zur Trockne verdampft und nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron mit Cyanquecksilber fällt, wird auch hier Palladiumcyanür erhalten. CLAUS. Es fällt dabei, oft erst nach einiger Zeit, in weißgelben Flocken nieder, welche man auswäscht und durch Glühen in Metall verwandelt. Enthält es Kupfer, so löst man in Sal-

petersalzsäure, verdampft mit 1,5 Th. Chlorkalium auf 1 Th. Palladium, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersalzsäure zur Trockne, wobei Kaliumpalladiumchlorid und Kaliumkupferchlorid zurückbleiben, und entfernt letzteres durch Ausziehen mit Weingeist. Das Kaliumpalladiumchlorid wird durch Glühen für sich oder mit Salmiak reducirt. Berzelius. Oder man fällt die Lösung des kupferhaltigen Palladiums in Salpetersäure (besonders, wenn man nach III, 1057 [4] verfuhr) durch Schütteln mit Quecksilber, welches nur das Palladium niederschlägt. Schneider. Oder man neutralisirt sie fast ganz mit kohlens. Natron und reducirt das Palladium durch Erhitzen mit ameisens. Natron und Essigsäure. Döbereiner u. Weiss.

Andere Darstellungsmethoden des Platins, insbesondere die bei fabrikmäßiger Verarbeitung der Platinerze in der Petersburger Münze befolgte (III, 1057 [3]), ergeben als palladium- und rhodiumhaltiges Nebenproduct den Niederschlag, welchen Eisen aus der vom meisten Platin befreiten Lösung fällt. Zur Darst. des Palladiums aus diesem Niederschlage dienen folg. Methoden. — 1. Man cupellirt 1 Th. des Niederschlages mit 4 Th. Silber und genug Blei, um alle unedlen Metalle zu entfernen, walzt die aus Silber, Palladium, Platin, etwas Gold (und Iridium?) bestehende Legirung zu dünnem Blech aus, zieht durch kochende Salpetersäure Silber und Palladium (wohl auch etwas Platin?) aus, fällt das Silber durch Salzsäure und aus dem Filtrat das Palladium durch Kali oder nach dem Neutralisiren durch Cyanquecksilber. Cloud. — 2. Man unterwirft den Niederschlag einer vorläufigen Reinigung durch Auskochen mit Wasser, welches Platinsalmiak auszieht, Behandeln mit kalter Salpetersäure, welche unedle Metalle, aber wenig Palladium, und mit kalter Salzsäure, welche außer Eisen und Kupfer auch etwas Palladium, Platin und Rhodium aufnimmt, wäscht mit Wasser und glüht, wobei sich nach Vauquelin Kupferchlorür, Calomel, metallisches Quecksilber und eine schwarze osmiumähnliche Materie entwickeln. Den Rückstand löst man in Salpetersalzsäure, wobei Iridium (Rhodium und Ruthenium) ungelöst bleiben, dampft ab, verdünnt mit 10 Th. Wasser und entfernt das noch vorhandene Platin durch Fällen mit Salmiak, Abdampfen, Wiederaufnehmen mit kaltem Wasser und Abfiltriren des ungelöst bleibenden Platinsalmiaks. Aus der hinreichend verdünnten Lösung fällt vorsichtig zugesetztes Ammoniak einen Theil des Palladiums als rosenrothes Palladiumchlorürammoniak, während der Rest aus dem Filtrat zugleich mit dem Rhodium gewonnen wird. Man wäscht den Niederschlag mit reinem, oder falls durch zu viel Ammoniak auch Eisen- und Rhodiumoxyd mitgefällt sind, mit schwach salzsaurem Wasser und reducirt durch Glühen zu Metall. Vauquelin. — 3. Die in der Petersburger Münze gewonnenen Niederschläge enthalten außer Platin und Palladium auch Rhodium, Iridium und Ruthenium und zwar zum Theil als Sesquioxydhydrate, zum Theil so fein vertheilt, daß durch eine directe Behandlung mit Salpetersalzsäure auch die drei letzteren, an und für sich in Königswasser unlöslichen Metalle mit in Lösung gehen würden. Daher glüht man das ursprüngliche Material mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Th. Salmiak im hessischen Tiegel, bis aller Salmiak verflüchtigt ist und bis sich nur noch Dämpfe von Eisenchlorid zeigen. Hierbei werden die nicht der Platingruppe angehörenden Metalle zum Theil in Chlormetalle verwandelt, Iridium, Rhodium und Ruthenium werden in Königswasser unlöslich, endlich wird auch die bis dahin schleimige Kieselsäure pulvrig und erschwert das Filtriren nicht mehr. Man digerirt die geglühte Masse mit 2 bis 3 Th. roher Salpetersäure, wobei die aus dem Salmiak erzeugten Chlorverbindungen so viel Salzsäure liefern, daß sich das vorhandene Platin als Wasserstoffplatinchlorid löst; wobei das in der geglühten Masse noch vorhandene metallische Kupfer und Eisen aber vorübergehend gebildetes Palladiumchlorid zu Palladiumchlorür reducirt,

und wobei Rhodium, Ruthenium und Iridium ungelöst bleiben. Man verdampft die Lösung zum Syrup, verdünnt, filtrirt und sättigt mit Chlorkalium, wodurch Kaliumplatinchlorid gefällt wird, welches man mit Chlorkaliumlösung auswäscht. Das im Filtrat enthaltene Kaliumpalladiumchlorür wird durch Sättigen der Lösung mit Chlorgas als zinnoberrothes Kaliumpalladiumchlorid gefällt, während nur etwas Platin (Rhodium u. Iridium) in Lösung bleibt, ersteres durch Abdampfen mit Salzsäure u. Aufnehmen mit wenig Wasser als Kaliumplatinchlorid zu gewinnen. Da das gefällte Kaliumpalladiumchlorid noch Platin-, Rhodium- und Iridiumgehalt zeigt, so löst man es in kochendem Wasser, vervollständigt die hierbei beginnende Reduction zu Palladiumchlorür durch Zusatz von Oxalsäurekrystallen (von denen man 60 g auf 1 k des Platinmaterials anwendet) und Abdampfen zur Trockne und übergießt den Rückstand mit wässrigem Chlorkalium. Es bleibt einerseits Kaliumplatinchlorid ungelöst, andererseits wird eine braune Lösung erhalten, aus welcher beim Einengen und Erkalten lauchgrüne Krystalle von Kaliumpalladiumchlorür anschießen. Nachdem aus der abgegossenen Flüssigkeit durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natronlauge etwas Eisen- und Kupferoxyd entfernt ist, fällt nicht überschüssiges Jodkalium alles Palladium als Palladiumjodür, welches man durch Glühen in Metall verwandelt. Bunsen (*Ann. Pharm.* 146, 265; *J. B.* 1868, 280).

Aus dem Palladium haltenden Golde aus Brasilien. Man schmelzt den Goldstaub mit gleichviel Silber und einer gewissen Menge Salpeter, durch welchen erdige Stoffe und die meisten unedlen Metalle als Schlacke entfernt werden, gießt die Legirung in Stangen aus, schmelzt diese im Graphittiegel noch mit gleichviel Silber unter Umrühren zusammen, so daß das Gold im Gemisch ungefähr $^1/_4$ beträgt, körnt die Legirung sehr fein, indem man sie durch ein eisernes Sieb in Wasser gießt, erwärmt die Granalien mit gleich viel Salpetersäure und gleich viel Wasser in einer Porcellanschale, so lange Einwirkung erfolgt, gießt ab und kocht das rückständige Gold mit reiner Salpetersäure, welche $^2/_5$ der angewandten Granalien beträgt, noch 2 Stunden lang, worauf es mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen wird. Aus den erhaltenen salpeters. Flüssigkeiten fällt man das Silber durch Kochsalz. Man schlägt aus der übrigen Flüssigkeit in hölzernen Gefäßen durch Zink das Palladium und Kupfer nieder, löst das schwarze Pulver in Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, wobei etwas Platin, Eisen und Blei ungelöst bleiben, und übersättigt das Palladium und Kupfer haltende Filtrat sehr schwach mit Salzsäure, wodurch gelbes Palladiumchlorür-Ammoniak gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser wäscht und durch Glühen in reines Palladium verwandelt. Aus der salzsauren Lösung läßt sich durch Eisen der Rest des Palladiums mit sämmtlichem Kupfer fällen. Johnson (*J. pr. Chem.* 11, 309). Cock (*Phil. Mag. J.* 23, 16; *Ann. Pharm.* 49, 236; *J. pr. Chem.* 30, 20).

Reinigung von Handelspalladium. Man übersättigt die möglichst säurefreie Salpetersalzsäurelösung mit Ammoniak, bis das fleischrothe Palladiumchlorür-Ammoniak wieder gelöst ist, und leitet Salzsäuregas ein, wobei das Palladium als gelbes Palladiumchlorür-Ammoniak niederfällt, während Eisen und Kupfer in Lösung bleiben. Das gelbe Palladiumsalz läßt beim Glühen (unter starkem Stauben) Palladiumschwamm. — Aus der Mutterlauge scheidet Zink noch vorhandenes Palladium. Rössler.

Das Palladium bleibt beim Glühen des Cyanpalladiums oder Palladiumchlorür-Ammoniaks als graue schwammige Masse. Um es schmiedbar zu machen, hat man es entweder im Sauerstoffgasgebläse zu schmelzen, oder nach folgender Weise zu schweißen: Man schmelzt es mit Schwefel zusammen, schmelzt das Schwefelpalladium zur Reinigung im offenen Tiegel mit Borax und etwas Salpeter, nimmt es aus dem Tiegel, setzt es auf einem Backstein einer schwachen Rothglühhitze aus, wobei es

Teigconsistenz erhält, und zu einem 4-seitigen oder ovalen flachen Kuchen gedrückt werden kann, setzt das Rösten, bei welchem der Schwefel langsam als schweflige Säure entweicht, in schwacher Glühhitze fort, bis der Kuchen auf der Oberfläche schwammig wird, und schlägt ihn nach völligem Abkühlen mit einem leichten Hammer, um ihn zu verdichten und die schwammigen Auswüchse fortzuschaffen. Hierauf röstet man wieder anhaltend, und hämmert wieder gelinde kalt, und wiederholt dieses, wozu große Ausdauer und Sorgfalt nöthig ist, weil der Kuchen im Anfange starke Schläge nicht erträgt. Endlich ist er fest und platt genug gehämmert, um in einem Walzwerk zu Blech von beliebiger Dünne gestreckt zu werden; doch bleibt dieses immer noch etwas spröde, besonders in der Hitze, wohl von einem kleinen Rückhalt an Schwefel. WOLLASTON (*Schw.* 57, 81; *Pogg.* 16, 166). — Auch nach der von WOLLASTON beim Platin angewandten Methode (III, 1061) läßt sich das Palladium schmiedbar machen, doch wird es nicht so ductil, wie Platin. BIEWEND.

Eigenschaften. Dimorph; das Palladium von Brasilien bildet tesserale Oktaeder, HAIDINGER, das von Tilkerode (*Allopalladium*, DANA) hexagonale Blättchen mit ausgezeichneter basischer Spaltbarkeit. Ersteres zeigt faseriges Gefüge und läßt sich dadurch von beigemengten Platinkörnern unterscheiden, WOLLASTON, die Krystalle von Tilkerode sind fast mikroskopisch, weiß und stark glänzend, auf Blättchen von gediegen Gold aufgewachsen. G. ROSE. — Spec. Gewicht des geschmolzenen Palladiums 11,4 bei 22°,5 DEVILLE u. DEBRAY, 11,04 bei 18° CLOUD, 11,3 COCK, 11,3 bis 11,8 WOLLASTON, des gehämmerten 11,8 COCK, 11,852 LAMPADIUS, etwas über 12,0 VAUQUELIN, 12,148 LOWRY. — Etwas weniger ductil als Platin; läßt sich zu dünnem Blech auswalzen. Das aus Schwefelpalladium dargestellte Metall (III, 1221) ist in der Kälte ductil, in der Hitze etwas spröde, WOLLASTON; das durch Schweißen wie beim Platin vereinigte bekommt, kalt gehämmert, leicht Kantenrisse, BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 248). — Von der Härte des Platins. Von größerer Festigkeit als Silber. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 304; *J. B.* 1850, 78). — In Glanz und Farbe dem Platin gleich, nur etwas dunkler. Zart vertheiltes Palladium, in Wasser schwebend, läßt das Licht mit braunrother Farbe durchfallen. BIEWEND. — Unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare Metall, DEVILLE u. DEBRAY; in einem sehr starken Essenfeuer kleben seine Theile so zusammen, daß man es nachher hämmern und strecken kann, VAUQUELIN, COCK; im Eisenprobirofen zeigt es anfangende Schmelzung. BIEWEND. Es schmilzt ungefähr so leicht wie Stabeisen, BRÉANT, bei 1360 bis 1380° (frühere Angaben 1460 bis 1480°), BECQUEREL (*Compt. rend.* 57, 855; *J. B.* 1863, 25). Schmilzt und kocht auf der durch Sauerstoff angefachten Kohle. VAUQUELIN. Mit Hülfe von 600 BUNSEN'schen Elementen brachte DESPRETZ (*Compt. rend.* 29, 525; *J. B.* 1849, 36) 80 g Palladium leicht zum Schmelzen. — Kocht bei Iridiumschmelzhitze unter drehender Bewegung und Ausstoßung grüner Dämpfe, die sich zu einem dunkelbraunen Gemenge von Metall und Oxydul verdichten. Nach dem Schmelzen in einer oxydirenden Atmosphäre spratzt es beim Erkalten wie Silber, jedoch erst wenn die Oberfläche schon erstarrt ist. DEVILLE u. DEBRAY. — Palladiumfolie wird bei gewöhnlicher Temp. nicht von Wasserstoff (wohl aber von Aetherdampf) durchdrungen, bei 240° fängt eine geschmiedete Palladiumröhre von 1 mm Wandstärke an den Wasserstoff durchzulassen. Bei 265° läßt 1 qm Oberfläche in der Minute 327 cbcm, bei Rothgluth 423 cbcm, bei Goldschmelzhitze 3992,2 cbcm Wasserstoff hindurch. Aus einer Atmosphäre von Leuchtgas dringt (bei 270°) nur Wasserstoff in die Röhre. Aus einer Mischung gleicher Vol. Kohlensäure und Wasserstoff, welche durch eine Palladiumröhre von 0,3 mm Wandstärke

geleitet wird, entweichen an der Außenseite im Vacuum bei Rothgluth 1017,5 cbcm völlig reiner Wasserstoff für 1 qm in der Minute. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 401; 36, 63; *J. B.* 1866, 50; 1868, 139). Ueber das Absorptionsvermögen für Wasserstoff s. Palladium und Wasserstoff. 1000 Th. Palladiumfolie absorbiren 1,18 Wasser, 1,7 Aether, 5,5 Weingeist von 0,802 spec. Gew., 18,1 Mandelöl. GRAHAM. Siehe auch I, 2, 38. — Warmes Palladiumblech entzündet ein Gemisch von Leuchtgas und Luft. DEVILLE u. DEBRAY.

Palladium ist *2- und 4-werthig*. Atomgewicht = 106,3. BERZELIUS reducirte Kaliumpalladiumchlorür im Wasserstoffstrome, und bestimmte, da das Salz sich nicht unzersetzt trocknen ließ, das Verhältniß zwischen erhaltenem Metall und Chlorkalium. So fand Er im Mittel von 2 Versuchen Pd = 106,30 (KCl = 74,594). Aeltere Versuche sind von VAUQUELIN, THOMSON und BERZELIUS (*Schw.* 7, 43) ausgeführt.

Verbindungen des Palladiums.

Das blanke Palladium wird an der Luft in dunkler Glühhitze violett und läuft, wenn dieselbe länger anhält, blau an, erhält aber in höheren Hitzgraden wieder seinen Metallglanz und behält diesen dann beim raschen Abkühlen, z. B. durch Eintauchen in Wasser. BRÉANT. Palladium, durch Reduction des Palladiumchlorürs mit Wasserstoff in fein vertheiltem Zustande erhalten, läuft beim Erhitzen an der Luft schön blau an, aber mit einer durch die Wage nicht wahrnehmbaren Gewichtszunahme; Wasserstoff hebt die blaue Färbung wieder auf. BERZELIUS. — Bei längerem schwachen Glühen bedeckt sich das Palladium mit einer bröcklichen Rinde von braunem Oxydul, welches bei stärkerem Glühen wieder reducirt wird. COCK. Auf einer durch Sauerstoff in Flamme gesetzten Kohle oder vor dem Knallgasgebläse bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem rothen Funkensprühen. VAUQUELIN, CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424). — Palladium zersetzt bei keiner Temp. das Wasser. — Salpetersäure, besonders salpetrige Säure haltende, löst das Palladium zu salpeters. Oxydul (Unterschied vom Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium). Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst wenig, Säure von 1,35 beim Erwärmen fast so leicht wie Salpetersalzsäure. H. ROSE. — Mit Kupfer oder Silber legirtes Palladium löst sich leicht in Salpetersäure. COCK. Salzsäure greift das geschmiedete Metall nur wenig an, Palladiumschwamm, COCK, oder -Feile löst sich bei Luftzutritt langsam aber vollständig in warmer Salzsäure. Bei gleichzeitigem Einleiten von Chlor löst sich auch das geschmiedete Metall, Chlorwasser für sich löst sehr unbedeutend. FISCHER. — Salpetersalzsäure löst leicht; die Lösung hält Chlorür oder salpeters. Oxydul, FISCHER, H. ROSE, und daneben Chlorid. — Mit wasserhaltigem Aether gemischtes Brom greift nur wenig an. NICKLÈS. — Conc. Jodwasserstoffsäure löst, verdünnte nicht. H. ROSE. Letztere bildet schon bei gewöhnlicher Temp. Palladiumjodür. S. M. J. Ein Tropfen weingeistige Jodlösung erzeugt bei freiwilligem Verdunsten auf Palladiumblech einen schwarzen Fleck von Palladiumjodür. BERZELIUS. Dies beruht darauf, daß weingeistige Jodlösung stets Jodwasserstoff hält; eine Lösung von reinem Jod in Schwefelkohlenstoff verdunstet bei gewöhnlicher Temp. spurlos auf Palladiumblech. S. M. J. — Conc. Schwefelsäure löst beim Sieden unter Entwicklung schwefliger Säure. Das geschmiedete Metall wird kaum, Palladiumschwamm und Feile werden ohne Schwierigkeit gelöst. Bei fortgesetztem Erhitzen setzt sich auf dem ungelösten Metall braunes schwefels. Salz ab. FISCHER. — Schmelzendes Kali-

hydrat oder Salpeter oxydiren das Palladium, jedoch weit weniger als das Iridium, Osmium und Rhodium. Halbgesättigt-schwefels. Kali löst es beim Schmelzen als schwefels. Palladiumoxydul. BERZELIUS.

Palladium und Sauerstoff.

A. *Palladiumsuboxydul.* Pd^2O. — Das bei gelindem Erhitzen von Palladiumoxydulhydrat (KANE's basisch-kohlens. Salz) bleibende Oxydul verliert beim Rothglühen die Hälfte seines Sauerstoffs. — Schwarzes Pulver, das erst bei Weißgluth allen Sauerstoff abgiebt. Im Wasserstoffstrome bis zu anfangender Rothgluth erwärmt, erhitzt es sich zu hellem Rothglühen und entwickelt fast explosionsartig reichliche Mengen Wasser. Säuren verwandeln in Oxydulsalz und Metall. KANE (*Phil. Trans.* 1842, 1, 276).

			KANE (Mittel).
2 Pd	212,6	93,00	92,28
O	16	7,00	7,72
Pd^2O	228,6	100,00	100,00

B. *Palladiumoxydul.* PdO. — a. *Wasserfreies.* — 1. Man glüht salpeters. Palladiumoxydul, bis die Salpetersäure verjagt ist. — 2. Man erhitzt ein Palladiumoxydulsalz mit kohlens. Kali bis zum anfangenden Glühen und zieht mit Wasser aus. — Schwarze, metallglänzende, dem Braunstein ähnliche Stücke, ein schwarzes Pulver gebend. Zersetzt sich bei starkem Glühen in Sauerstoff und Metall. BERZELIUS. Wasserstoff reducirt bei gewöhnlicher Temp. momentan unter Feuererscheinung. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 174, 60; *Chem. Centr.* 1874, 770). — b. *Gewässertes.* — Man fällt ein wässriges Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlens. Kali oder Natron. BERZELIUS. Der Niederschlag ist nach KANE kohlensäurehaltig. Aetzendes Alkali fällt ein basisches Salz, welches sich im Ueberschuß des Alkalis zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Dunkelbrauner Niederschlag, welcher bei gelindem Glühen sein Wasser verliert, und erst bei starkem zu Metall reducirt wird. BERZELIUS. Zersetzt Salmiaklösung beim Kochen unter Ammoniakentwicklung und löst sich leicht. H. ROSE.

Palladiumoxydulsalze. — Das trockne Oxydul löst sich erst bei längerem Kochen in Säuren, das Hydrat leicht. Die Salze sind braun, roth oder grün. Sie schmecken schrumpfend, nicht metallisch. FISCHER. Beim Glühen für sich, oder beim Erwärmen in Wasserstoff liefern sie metallisches Palladium. Dasselbe wird aus ihren Lösungen durch folgende Stoffe gefällt: Durch Wasserstoff. BÖTTGER (*Pogg.* 106, 495). Noch leichter als Platin. BRUNNER (*Pogg.* 122, 153). — Durch Phosphor. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). Durch schweflige Säure in der Wärme. BERZELIUS. — Durch alle Metalle, welche das Silber reduciren, nicht durch Silber selbst. FISCHER (*Pogg.* 10, 607). — Durch Eisenvitriol. WOLLASTON. Salpeters. Palladiumoxydul wird erst nach einiger Zeit, dann aber ganz vollständig reducirt. H. ROSE. Das Palladium überzieht oft die Gefäßwände als Metallspiegel. FISCHER (*Schw.* 51, 197). Das Chlorür wird unvollständig, H. ROSE, erst bei längerem Kochen, CLAUS, reducirt. — Durch Kochen mit Weingeist. BERZELIUS. Die kalische Lösung des Oxyduls wird durch kalten Weingeist erst nach längerer Zeit, beim Kochen schneller re-

ducirt. H. ROSE. — Durch ameisens. Kali in der Wärme, WEISS u. DÖBEREINER, außerordentlich leicht, CLAUS; bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam, bei 50° sogleich. BÖTTGER (*Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf.* 1872 u. 1873, 11; *Chem. Centr.* 1874, 371). — Durch Leuchtgas, Methan, Aethylen und Kohlenoxyd. BÖTTGER (*Pogg.* 106, 495).

Phosphorwasserstoffgas fällt Phosphorpalladium. Unterschied vom Platin, Rhodium und Iridium. BÖTTGER (*Beiträge* 2, 117). — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen sogleich dunkelbraunes bis schwarzes Schwefelpalladium, sowohl aus neutralen wie aus sauren Lösungen. Es löst sich nicht in überschüssigem Schwefelammonium, aber in Salzsäure. 1 Th. Palladium in 10000 Wasser wird durch Schwefelwasserstoff noch braungelb gefärbt. FISCHER. — Jodwasserstoff und Jodkalium fällen selbst aus sehr verdünnten Lösungen schwarzes Palladiumjodür, im Ueberschuß von Jodkalium, weit weniger von Jodwasserstoff, mit tief dunkelbrauner Farbe löslich. Bei großer Verdünnung färbt Jodwasserstoff zuerst dunkelbraunroth, erst nach einigen Stunden entsteht der schwarze Niederschlag, wobei die Flüssigkeit blaßroth wird. PLEISCHL (*Schw.* 43, 386). 1 Th. Jodkalium in 400000 Th. Wasser giebt noch eine braune Färbung und nach 20 Stunden braune Flocken. LASSAIGNE. Vgl. KERSTING (*Ann. Pharm.* 87, 19, *J. B.* 1853, 647). Bromkalium, so wie Chlorkalium oder Chlorammonium fällen nicht.

Zinnchlorür giebt mit Palladiumoxydulsalzen einen braunschwarzen (einen schwarzen, metallischen, H. ROSE) Niederschlag, WOLLASTON; die überstehende Flüssigkeit ist schön dunkelgrün, H. ROSE, nach FISCHER (*Schw.* 51, 197; 53, 113) weil sich der Niederschlag in kalter Salzsäure mit dieser Farbe löst, daher die Färbung nur in sauren Lösungen erscheint. Grenze der Reaction: 1 Th. Palladium auf 100000 Flüssigkeit. FISCHER. — Salpeters. Quecksilberoxydul fällt salpeters. Palladiumoxydul nicht; in Palladiumchlorürlösung entsteht ein starker schwarzer, H. ROSE, anfangs brauner, FISCHER, ein schwarzgrauer Niederschlag. CLAUS. Bei 1 Th. Palladium auf 100000 Flüssigkeit zeigt sich noch eine gelbe Färbung. FISCHER.

Ammoniak fällt salpeters. Palladiumoxydul nicht und entfärbt, wenn es im Ueberschuß zugesetzt wird, die Lösung. BERZELIUS. Es fällt nach FISCHER aus der salpeters. Lösung einen Theil des Palladiums als braunes basisches Salz, welches sich in überschüssigem Ammoniak nicht löst, der größere Theil bleibt in der sich entfärbenden Flüssigkeit gelöst. Aus neutralem schwefels. Palladiumoxydul fällt wenig Ammoniak etwas basisches Salz, welches sich in überschüssigem Ammoniak löst; saure Lösungen werden nicht gefällt. FISCHER. In Palladiumchlorürlösung erzeugt wenig Ammoniak einen reichlichen fleischrothen Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak. VAUQUELIN. Der Niederschlag ist zuerst zimmtbraun, bei mehr Ammoniak pfirsichblüthfarben, nur bei Gegenwart von Salpetersäure fleischroth; er löst sich beim Kochen mit brauner Farbe, bei mehr Ammoniak zur farblosen, nur bei Kupfergehalt blauen Flüssigkeit. FISCHER. Aus der farblosen ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure gelbes Palladiumchlorür-Ammoniak, welches sich in überschüssiger Salzsäure nicht löst. FISCHER. Bei Gegenwart von Platinchlorid fällt Ammoniak ein fast weißes Ammoniumplatinchlorid, welches sich beim Kochen mit viel Ammoniak nur langsam und unvollständig löst. CLAUS. Kohlens. Ammoniak verhält sich wie reines. H. ROSE. — Kali oder Natron fällen gelbbraunes gallertartiges basisches Salz, welches sich

in großem Ueberschuß des Alkalis löst und bei sehr langem Erhitzen wieder abscheidet. CLAUS. H. ROSE. Nach FISCHER (*Pogg.* 71, 437) fällen Kali und Natron aus neutralem salpeters. oder schwefels. Palladiumoxydul braunes basisches Salz, welches sich im überschüssigem Alkali nicht löst, und beim Kochen damit zu Oxydulhydrat wird; saure Lösungen fällen sie erst nach einiger Zeit. Der in der Lösung des neutralen oder sauren Palladiumchlorürs erzeugte Niederschlag ist in überschüssigem Alkali mit lichtbrauner Farbe (ohne Färbung, BERZELIUS) auflöslich. FISCHER. — Baryt-, Strontian- und Kalkwasser verhalten sich den Alkalien ähnlich. FISCHER. Barytwasser fällt Palladiumchlorür vollständig, überschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag nicht. CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 38, 81; *J. B.* 1864, 291). — Kohlens. Kali fällt braunes Palladiumoxydulhydrat, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels löst. Die Lösung färbt sich beim Kochen dunkel und scheidet einen braunen Niederschlag ab. Kohlens. Natron wirkt ähnlich, aber löst, im Ueberschuß angewandt, nur wenig; löst man den Niederschlag in Salzsäure und versetzt mit überschüssigem kohlens. Natron, so bräunt sich die Lösung beim Kochen und setzt erst dann einen braunen Niederschlag ab. H. ROSE. Nach FISCHER werden weder neutrale noch saure Palladiumoxydulsalze durch kalte kohlens. Alkalien gefällt, sondern färben sich nur dunkler und scheiden erst beim Erhitzen braunes basisch-kohlens. Salz ab. — Borax und $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron fällen erst nach einiger Zeit gelbbraunes Oxydulhydrat, in der Hitze wird auch bei Ueberschuß des Fällungsmittels alles Palladium gefällt. CLAUS. Daher bezeichnet CLAUS Borax als das beste Fällungsmittel für Palladium. Der durch phosphors., schwefels. oder salpeters. Natron in der Lösung des Palladiumchlorürs erzeugte Niederschlag ist ein Oxychlorür. FISCHER (*Pogg.* 71, 443). — Kohlens. Baryt fällt Palladiumchlorür nicht, aus salpeters. Palladiumoxydul scheidet er schon in der Kälte Oxydulhydrat. ROSE. — Salpeters. Silberoxyd fällt das Chlorür gelblichweiß, essigs. Bleioxyd fällt gelblichen, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. CLAUS. — Tetrathionsäure fällt Palladiumchlorür chokoladebraun (Unterschied von Ruthenium, Iridium und Platin), bei größerer Verdünnung entsteht eine braune Färbung. Unterschwefligs. Natron, welches vorher mit etwas Ammoniak gekocht ist, färbt sich mit Palladiumchlorür gelb, braun und endlich schwarz. CAREY LEA. — Salpetrigs. Kali fällt aus nicht zu verdünntem salpeters. Palladiumoxydul oder Palladiumchlorür gelbes krystallisches salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali, welches sich in mehr Wasser löst, FISCHER, und, falls man Palladiumchlorür anwandte, bei längerem Stehen röthlichgelb wird. ROSE.

Oxals. Kali fällt aus dem Chlorür gelbbraunes, aus haarfeinen Krystallen bestehendes oxals. Palladiumoxydul-Kali. Gesättigt- oder halbgesättigt-oxals. Ammoniumoxyd, so wie gesättigt weins. Kali sind ohne fällende Wirkung. FISCHER. — Cyankalium fällt gelbweißes Palladiumcyanür, im Ueberschuß von Cyankalium sehr leicht zur farblosen Flüssigkeit löslich. WOLLASTON. Cyanquecksilber giebt denselben Niederschlag. WOLLASTON. Derselbe löst sich in Salzsäure und in Ammoniak, nicht in verdünnter Salpetersäure. In etwas sauren Lösungen erscheint er erst nach einiger Zeit. Stumpft man die Säure durch kohlens. Natron so ab, daß letzteres auch nur sehr wenig vorwaltet, so bleibt viel Palladium gelöst. H. ROSE. Nach RÖSSLER (*Ueber die Doppelcyanüre des Palladiums*, Göttingen 1866, 11) wirken Säuren, mit Ausnahme von Cyanwasserstoff,

nicht auf Palladiumcyanür. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 140, 144). — Ferrocyankalium bewirkt anfangs keine Veränderung, nach sehr langer Zeit entsteht eine steife, grüne Gallerte. H. ROSE. Es fällt Palladiumchlorürlösung chromgrün, beim Erhitzen gesteht das Ganze zu dunkelgrünem Magma. CLAUS. Ferridcyankalium bewirkt anfangs keine Fällung, H. ROSE, es färbt dunkler braun, CLAUS; nach sehr langer Zeit, H. ROSE, beim Erhitzen, CLAUS, bildet sich eine dunkelbraune feste Gallerte. — Gerbsäure bewirkt keine Veränderung, CLAUS; sie fällt schwarzes Palladium. FISCHER (*Pogg.* 71, 431). — Schwefels. Chinin erzeugt in Palladiumchlorür einen lederfarbenen Niederschlag (Unterschied vom Ruthenium und Iridium). CAREY LEA. Luteokobaltchlorid fällt saures Palladiumchlorür nicht. GIBBS.

C. *Palladiumoxyduloxyd.* $4PdO,PdO^2$. — Beim Schmelzen von Schwefelpalladiumkalium oder -Natrium mit Salpeter und Kalihydrat und Ausziehen mit Wasser bleibt ein dunkelschwarzbraunes Pulver, welches nur Palladium und Sauerstoff hält, an Salpetersalzsäure wechselnde Mengen Palladium abgiebt und Palladiumoxyduloxyd als völlig gleichartiges, hellbraunes glanzloses Pulver zurückläßt. Es wird von Salpetersalzsäure nicht angegriffen, verliert beim Glühen über einem einfachen Brenner nur langsam Sauerstoff, wird erst durch anhaltendes Glühen über dem Gebläse vollständig reducirt, dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Wasserstoff. SCHNEIDER (*Pogg.* 141, 528; *J. B.* 1870, 391).

			SCHNEIDER.
5 Pd	531,5	84,70	84,88
6 O	96	15,30	15,12
$4PdO,PdO^2$	627,5	100,00	100,00

D. *Palladiumoxyd.* PdO^2. — a. *Wasserfreies.* — Man kocht Kaliumpalladiumchlorid mit wässrigem ätzenden oder kohlens. Kali oder Natron und wäscht das schwarze Pulver gut aus. — Verliert beim Erhitzen die Hälfte, beim Glühen ruhig allen Sauerstoff. BERZELIUS. — b. *Gewässertes.* — Das Kaliumpalladiumchlorid löst sich in kaltem wässrigen ätzenden oder kohlens. Kali oder Natron fast vollständig mit dunkelgelbbrauner Farbe. Die Lösung, sich selbst überlassen, wird durch Ausscheidung des meisten Oxydhydrats gallertartig, doch bleibt ein Theil Oxyd mit gelber Färbung gelöst; das dunkelgelbbraune Hydrat wird durch Waschen mit kochendem Wasser, ohne daß dieses das anhängende Kali ganz zu entziehen vermöchte, schwarz, unter Verlust eines Theils seines Wassers. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser nebst dem zweiten Atom Sauerstoff mit solcher Heftigkeit, daß es aus der Retorte geschleudert wird. BERZELIUS.

Palladiumoxydsalze. — Das Hydrat löst sich selbst in noch feuchtem Zustande nur langsam in Säuren, mit gelber Farbe; es löst sich unzersetzt in conc. Salzsäure, wobei wegen noch beigemischten Kalis Kaliumpalladiumchlorid ungelöst bleibt; dagegen entwickelt es mit verdünnter Salzsäure Chlor. Schwefelwasserstoff reducirt wässriges Palladiumchlorid unter Fällung von Schwefel zu Palladiumchlorür. Schon beim Erwärmen der Lösung erfolgt die Reduction unter Chlorentwicklung.

E. *Palladiumhyperoxyd.* — Salpeters. Palladiumoxydul liefert im Kreise der VOLTA'schen Säule am +Pol ein Hyperoxyd, dem Silberhyperoxyd ähnlich. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 218). — Wird metallisches Palladium als positiver Pol von 2 BUNSEN'schen Elementen in schwefels. oder chroms. Wasser gebracht, so läuft es mit wechselnden bunten Stahlfarben an und bedeckt sich in einigen Stunden mit einem schwarzen Oxyde, welches mit Salzsäure Chlor, mit Oxalsäure Kohlensäure entwickelt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 146, 375).

Palladium und Wasserstoff.

Palladiumwasserstoff. Vergl. I, 2, 38. — 1. Palladiumfolie, frisch in Wasserstoff ausgeglüht, nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 376, bei 90 bis 97° 643, bei 245° 526 Maß Wasserstoff auf; Folie aus geschmolzenem Metall absorbirt bei 200° 68, Palladiumschwamm bei 200° 686 Maß Wasserstoff. Der absorbirte Wasserstoff entweicht zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei Glühhitze. So dargestellter Palladiumwasserstoff reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium und bildet mit Chlor- und Jodwasser Chlor- und Jodwasserstoffsäure. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 503; *J. B.* 1866, 49). — 2. In verdünnter Schwefelsäure mit Zink [Aluminium zeigt ähnliche Wirkungen, BÖTTGER] in Berührung nimmt eine dünne Palladiumplatte bei 12° 173 Maß Wasserstoff auf, als —Pol einer 6-paarigen BUNSEN'schen Säule nahm eine Palladiumplatte, die beim Erkalten in Wasserstoff nur 90 Maß einschloß, 200,4 Maß auf. In der Form von elektrolytisch abgeschiedenen compakten Blättchen absorbirt Palladium als —Pol bei 11° und 756 mm 982,14 Maß Wasserstoff. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 138). LISENKO (*Deutsche Ges. Ber.* 1872, 29) fand in 3 Versuchen, wo der eingeschlossene Wasserstoff zur Reduction von schwefels. Eisenoxyd verwandt wurde, 848,16 bis 867,13 Vol. Wasserstoff. Bei der Absorption vergrößert das Palladium sein Volum erheblich, so daß z. B. in einem Versuch das spec. Gew. von 12,3 bis auf 11,79 vermindert wurde. GRAHAM. Ueber Vorrichtungen zur Illustration der Ausdehnung s. DEWAR (*Phil. Mag.* [4] 37, 424; *J. B.* 1869, 297); ROBERTS (*Phil. Mag.* [4] 38, 51; *J. B.* 1869, 298); POGGENDORFF (*Berlin. Akad. Ber.* 1869, 118; *J. B.* 1869, 298). Bei der Absorption findet eine mit der eingeschlossenen Wasserstoffmenge proportionale Wärmeentwicklung statt. FAVRE (*Compt. rend.* 71, 214). — Der Palladiumwasserstoff, welcher aus Draht von geschmiedetem Palladium dargestellt ist, zeigt noch die Farbe und den Glanz des Palladiums. Seine Zähigkeit ist nur wenig verringert (von 1 bis auf 0,813). Die elektrische Leitungsfähigkeit beträgt 5,9 (die des reinen Kupfers = 100). Er besitzt deutlichen Magnetismus. GRAHAM (*Lond. R. Soc. Proc.* 17, 212; *J. B.* 1868, 141). — Der eingeschlossene Wasserstoff entweicht bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Vacuum, leicht bei 100° und darüber, oder wenn die Platte den +Pol eines galvanischen Elements bildet. Dabei erfährt das Palladium eine bis zu 15 Proc. betragende Längscontraction, welche gewöhnlich etwas größer ist, als die vorherige lineare Ausdehnung; gleichzeitig dehnt es sich in anderen Richtungen aus. So verhalten sich Silber-, Gold- und Platinpalladium nicht. Vergl. unten. An der Luft erhitzt sich eine solche Platte zuweilen plötzlich unter Wasserbildung. GRAHAM (*Phil. Mag.* [3] 36, 63).

Sogleich unter luftfreies Wasser, unter absoluten Weingeist oder Aether gebracht, entwickelt Palladiumwasserstoff anfangs stürmisch Gas, nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde nicht mehr, und läßt sich jetzt Monate lang unter jenen Flüssigkeiten ohne Verlust der Reductionsfähigkeit aufbewahren. BÖTTGER (*Dingl.* 201, 80; *J. B.* 1871, 208. — *Pogg. Jubelb.* 150; *Chem. Centr.* 1874, 228). Palladiumwasserstoff, aus mit Palladiumschwarz überzogenem Palladium dargestellt, erhitzt sich an der Luft so stark, daß fest darumgewickelte Schießwolle verpufft. BÖTTGER. Um daher den aus geschmiedetem Palladium dargestellten Palladiumwasserstoff handhaben zu können, bringen TROOST u. HAUTEFEUILLE denselben sogleich in einen Kolben mit ausgekochtem Wasser, erhitzen dasselbe zum Sieden und sammeln das entwickelte Gas. Nach dieser Behandlung läßt sich der Körper ohne Wasserstoffverlust an der Luft in das Manometer bringen. Der Palladiumwasserstoff zeigt außer den unter (1) erwähnten, folgende reducirende Wirkungen: Er fällt aus Quecksilberchloridlösung ohne Wasserstoffentwicklung Quecksilberchlorür und Metall. GRAHAM (*Lond. Roy. Soc. Proc.* 17, 212). Chlorbenzoyl, mit Wasserstoff über erhitzten Palladiummohr geleitet, liefert neben Chlorwasserstoff ein Oel, welches Bittermandelöl und Benzylalkohol hält, Nitrobenzol liefert Anilin. SAYTZEFF (*J. pr. Chem.* [2] 4, 418; *J. B.* 1871, 203). Nitromethan liefert unter ähnlichen Umständen Methylamin; Nitrophenol dasselbe Amidophenol, welches durch Zinn und Salzsäure entsteht. Essigsäure, Benzoesäure, Diglycolsäure, Milchsäure, Oxalsäureäther, Phenol und Trinitrophenol werden nicht reducirt. SAYTZEFF (*J. pr. Chem.* [2] 6, 128; *J. B.* 1872, 279). — In einem DANIELL'schen Elemente läßt sich die Zinkplatte durch eine mit Wasserstoff beladene Palladiumplatte ersetzen. FAVRE (*Compt. rend.* 71, 214). — Nach GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63) ist der Palladiumwasserstoff eine Legirung, Pd^2H^2 (gef. 1,544 At. Wasserstoff; Rechn. 2). Ueber ähnliche Legirungen s. Palladium und Nickel, Silber, Gold, Platin. Nach FAVRE (*Compt. rend.* 78, 1257) enthält er activen Wasserstoff. — Der Palladiumwasserstoff, welcher mehr als 600 Vol. Wasserstoff hält, verliert im Vacuum erhitzt Wasserstoff von immer abnehmender Spannung, bis bei 600 oder weniger Vol. Wasserstoff sich eine für jede bestimmte Temperatur constante Dissociationsspannung zeigt. Es ist somit der Palladiumwasserstoff mit 600 Vol. Wasserstoff als die Verbindung Pd^4H^2 (gef. 0,49 Proc. Wasserstoff; Rechn. 0,46) zu betrachten. Diese Verbindung zeigt 11,06 spec. Gew. und die Eigenschaft wechselnde Mengen Wasserstoff zu absorbiren. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 78, 686, mit vielen Zahlenbelegen. — *Das.* 78, 968). — Es gelingt nicht, aus schwefels. Palladiumoxydul und unterphosphorigs. Natron einen über 0° beständigen Palladiumwasserstoff darzustellen. Vgl. I, 2, 40.

Palladium und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Palladium.* — a. Palladium, in einem mit Kienruß gefütterten Tiegel geschmolzen, wird so spröde, daß es in der Glühhitze unter dem Hammer unter Entwicklung eines weißen Rauches zerstäubt. BRÉANT. — b. Palladiumblech, über eine Weingeistflamme gehalten, welche an kein anderes Metall Ruß absetzt, überzieht sich im innern Theile derselben, wo es bloß rothglühend wird, mit Ruß, welcher von dem Blech abgenommen und verbrannt Palladium als graues Pulver läßt. Legt man auf den Docht einer eben ausgelöschten Weingeistlampe glühendes schwammiges Palladium, so glüht es unter Erzeugung von Aldehyd fort, so lange noch Weingeist vorhanden ist, und schwillt dabei unter Bildung blumenkohlartiger Verzweigungen um das Vielfache seines Volums an. Diese Masse verbrennt an der Luft und läßt ein Skelett von Palladium von der Form des angewandten Palladiumschwamms, aber vom 10-fachen Volum. Eine ähnliche Palladium haltende Kohle liefert ein in den Docht der ausgelöschten Weingeistlampe gestecktes, glühend gemachtes Palladiumblech, welches darauf zu glühen fortfährt, so wie später die darauf erzeugte

kohlige Masse, nach deren Verbrennung ein Skelett bleibt, und darunter das graue angefressene Blech. Wöhler (*Pogg.* 3, 71). Vgl. H. B. Miller (*Ann. Phil.* 28, 20), welcher diese Erscheinung von einer Oxydation des Palladiums ableitete.

B. *Kohlensaures Palladiumoxydul.* — Der durch überschüssiges kohlens. Natron in Palladiumchlorürlösung erzeugte Niederschlag ist zuerst hell, wird aber allmählich unter Kohlensäureentwicklung ockerbraun und beim Trocknen [wie?] dunkelbraun. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, und der Niederschlag hält hartnäckig Spuren von Natron zurück. — Läßt bei mäßigem Erwärmen Oxydul, bei Rothgluth Suboxydul (III, 1224). — Löst sich theilweise in wässrigem Ammoniak mit gelber Farbe und Hinterlassung eines braunen ammoniakhaltigen Pulvers. Die gelbe Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine hellgelbe zerfließliche Salzmasse. Kane.

			Kane	(Mittel).
10 Pd	1063	73,46	73,95	72,60
10 O	160	11,06		
CO^2	44	3,04	3,17	15,42
10 H^2O	180	12,44	12,25	
10PdO,CO^2,10H^2O	1447	100,00		

Das Palladium läßt sich mit Phosphor vereinigen. Berzelius. — Aus den Palladiumoxydulsalzen fällt Phosphorwasserstoff Phosphorpalladium. Böttger.

Palladium und Schwefel.

A. *Palladiumsubsulfür.* Pd^2S. — Man schmelzt ein inniges Gemenge von 1 Th. gelbem Palladosammoniumchlorid (III, 1240) (oder $^1/_2$ Th. Palladiumsulfür), 6 Th. trockner Potasche oder Soda, 6 Th. Schwefel und 3 Th. Salmiak 15 bis 20 Minuten bei heller Rothgluth über der Gebläselampe zusammen, und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Hierbei erhält man das Subsulfür als grauen spröden Regulus, leicht durch Abschlämmen von wenig blauem Schwefelpalladiumkalium zu befreien. — Harte und spröde, geschmolzene Masse mit meist glatter Oberfläche, auf frischen Bruchflächen lebhaft metallglänzend, weißgrau und feinkörnig krystallisch. Spec. Gew. 7,303 bei 15°. — Schmilzt bei Rothgluth zu glänzenden Kugeln, die selbst vor dem Gebläse nur langsam Schwefel verlieren. Auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome entweicht der Schwefel nur sehr träge. — Einfache Säuren greifen nicht, kochende Salpetersalzsäure greift nur unbedeutend an. Schneider (*Pogg.* 141, 530; *J. B.* 1870, 392).

			Schneider (Mittel).
2 Pd	212,6	86,92	87,00
S	32	13,08	13,20
Pd^2S	244,6	100,00	100,20

B. *Palladiumsulfür.* PdS. — 1. Das Metall vereinigt sich in der Hitze mit dem Schwefel unter Erglühen. Berzelius. — 2. Man erhitzt rothes Palladiumchlorür-Ammoniak mit Schwefel. Vauquelin. — 3. Man fällt ein Palladiumoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und trocknet im Vacuum über Vitriolöl. Fellenberg (*Pogg.* 50, 65). — Nach (1 u. 2) bläulichweiß, metallglänzend, sehr hart, von glänzendem blättrigen Bruche, bei der Schmelzhitze des Silbers schmelzbar. Vauquelin. Nach (3) schwarzbraun. — Wird beim Rothglühen an der Luft sehr langsam zu basisch-schwefels. Palladiumoxydul, Berzelius; bei heftigerem zu reinem Palladium. Berzelius. Vau-

QUELIN. Vgl. A. — Erhitzen im Chlorgase erzeugt Chlorschwefel und Palladiumchlorür, von welchem ein Theil mit rosenrother Farbe sublimirt, das andere als granatrothes Krystallkügelchen zurückbleibt. 100 Th. Schwefelpalladium liefern 127,6 Th. Chlorpalladium (Rechn. 128,20). FELLENBERG.

			FELLENBERG.	BERZELIUS.	VAUQUELIN.
Pd	106,3	76,86	75,65	70	80,6
S	32	23,14	24,35	22	19,4
PdS	138,3	100,00	100,00	100	100,0

C. *Palladiumsulfid.* PdS^2. — 1. Uebersättigt man den wässrigen Auszug der bei Darstellung von Schwefelpalladiumnatrium (III, 1249) erhaltenen Schmelze mit Salzsäure, so entsteht ein lichtchokoladebrauner Niederschlag, ein Gemenge von C mit Schwefel, welchem nach dem Trocknen fast aller freier Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden kann. — 2. Man schmelzt $^1/_2$ Th. Palladiumsulfür, 6 Th. trockne Soda und 6 Theil Schwefel 10 Minuten lang über dem Gebläse bei heller Rothgluth zusammen, zerkleinert die erkaltete Schmelze, erschöpft völlig mit Weingeist und trägt den Rückstand in verdünnte Salzsäure. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff bildet sich ein lockerer, voluminöser Niederschlag von Palladiumsulfid, nach dem Auswaschen bei 100° zu trocknen. — Luftbeständiges, dunkelschwarzbraunes, ziemlich dichtes, krystallisches Pulver, an dem sich unter dem Mikroskop noch deutlich die Form des Schwefelpalladiumnatriums erkennen läßt. — Giebt bei mäßigem Erhitzen im Kohlensäurestrome ein starkes Sublimat von Schwefel, und bildet so zuerst B, später bei gesteigerter Hitze A, welches über der Gebläselampe schmilzt, aber den Schwefel nicht völlig verliert. — Salpetersäure scheint nur den Schwefel und auch diesen nur theilweise anzugreifen. Salpetersalzsäure zersetzt und löst schnell und vollständig ohne Abscheidung von Schwefel. SCHNEIDER.

	Bei 100°.	SCHNEIDER	(Mittel).
Pd	106,3	62,42	61,40
2 S	64	37,58	38,15
PdS^2	170,3	100,90	99,55

D. *Schwefelsaures Palladiumoxydul.* — a. *Basisch.* — Durch gelindes Glühen von Palladiumsulfür an der Luft entsteht ein braunrothes basisch-schwefels. Oxydulsalz, durch stärkere Hitze reducirbar, leicht in Salzsäure löslich. BERZELIUS. — 1. Man verdünnt die conc. Lösung von b mit viel Wasser. — 2. Die saure Lösung von b läßt sich unzersetzt verdünnen, fügt man aber etwas Kali oder Ammoniak hinzu, so fällt a nieder. — Dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in gelinder Wärme 4 At. Wasser verliert, diese aber in feuchter Luft wieder aufnimmt. In stärkerer Hitze geht alles Wasser fort; das zurückbleibende Salz zieht kein Wasser aus der Luft an. KANE.

In gelinder Wärme getrocknet.			KANE. (1)	(2)	Lufttrocken.			KANE (2) (Mittel).
8 Pd	850,4	72,91	73,68	73,49	8 Pd	850,4	68,66	69,15
8 O	128	10,97			8 O	128	10,34	
SO^3	80	6,86	6,11	6,65	SO^3	80	6,46	7,05
6 H^2O	108	9,26	8,80	8,36	10 H^2O	180	14,54	14,13
$8PdO,SO^3,6H^2O$	1166,4	100,00			$8PdO,SO^3,10H^2O$	1238,4	100,00	

b. *Normales*. — 1. Man kocht salpeters. Palladiumoxydul mit Schwefelsäure ein, BERZELIUS, oder besser, man löst das Metall in einem Gemisch von Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure und dampft zum Syrup ein. Beim Erkalten krystallisirt das Salz, doch sehr undeutlich. KANE. — 2. Man löst das Oxydulhydrat in Schwefelsäure. FISCHER. Ueber das Verhalten des Metalls zu Schwefelsäure s. III, 1223. — Roth, BERZELIUS, rothbraun, KANE, sehr leicht in Wasser löslich, BERZELIUS, und in feuchter Luft zerfließlich. — Das zwischen Papier getrocknete Salz verliert bei vorsichtigem Erhitzen alles Wasser, nimmt aber an der Luft 9 bis 10 Proc. Wasser (1 At. = 7,55 Proc.) wieder auf und wird olivengrünlich. An sehr feuchter Luft zerfließt es. Viel Wasser zersetzt die conc. Lösung (s. a). KANE.

	Zwischen Papier gepreßt.		KANE.
Pd	106,3	44,61	43,75
O	16	6,71	
SO^3	80	33,57	33,82
2 H^2O	36	15,11	15,81
$PdO^2.SO^2,2H^2O$	238,3	100,00	

Palladium und Selen.

Selenpalladium. — Die Verbindung erfolgt leicht und unter Wärmeentwicklung. Grau, nicht schmelzbar, giebt vor dem Löthrohr Selendampf und einen selenhaltigen grauweißen spröden krystallischen Metallknopf. BERZELIUS.

Palladium und Jod.

A. *Palladiumjodür*. — Ein Palladiumblech, auf dem man in Weingeist gelöstes Jod eintrocknet, schwärzt sich (Unterschied vom Platin). BERZELIUS. Siehe III, 1223. Ebenso läuft Palladiumblech im Dampfe des Jods mit Farben an und bräunt sich dann; Erhitzen mit Ammoniak macht es wieder blank. Jod, in einer Glasröhre mit fein vertheiltem Palladium erhitzt, verbindet sich nur unvollständig damit; auch beim Kochen mit Jod und Wasser oder mit Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure bleibt ein Theil der Palladiumfeile unverändert. LASSAIGNE. — Durch Fällung eines Palladiumoxydulsalzes mit [nicht überschüssigem] Jodkalium, Waschen mit kochendem Wasser und 24-stündiges Trocknen der schwarzen gallertartigen Flocken im Vacuum erhält man das Jodpalladium als schwarze geschmack- und geruchlose Masse. — Der Niederschlag hält, wenn er nicht anhaltend im Vacuum, sondern nur an der Luft getrocknet wurde, wobei er zur schwarzen, leicht zerreiblichen Masse von glattem muschlichem Bruch zusammenschrumpft, 5,05 Proc. Wasser (1 At. = 4,76). LASSAIGNE. — Der getrocknete Niederschlag verliert bei 100° Spuren Jod, ROSE, bei 300 bis 360° entweicht das Jod vollständig. — Kochendes Kali zersetzt unter Abscheidung schwarzen Palladiumoxyduls. — Löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether, [nur schwer in] wässrigem Jodwasserstoff (Unterschied vom Platin), in Jodkalium zur weinrothen Flüssigkeit. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 11, 57). Vgl. III, 1225.

	Trocken.		LASSAIGNE.
Pd	106,3	29,50	29,72
2 J	254	70,50	70,28
PdJ^2	360,3	100,00	100,00

Jodsäure giebt mit Palladiumchlorür einen geringeren, jods. Kali einen stärkeren gelblichen Niederschlag. PLEISCHL.

Palladium und Brom.

Brompalladium. — Palladium wird durch ein Gemisch von Brom und wasserhaltigem Aether nur wenig angegriffen. NICKLÈS. In einem Gemisch von Bromwasserstoff- und Salpetersäure gelöst, liefert es beim Abdampfen eine kastanienbraune, nicht in Wasser, aber in Bromwasserstoffsäure lösliche Masse. — Brompalladium liefert mit basischen Brommetallen dunkelbraune Doppelsalze. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 347).

Das Palladiumoxydulhydrat löst sich nur sehr wenig in wässriger Bromsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 87).

Palladium und Chlor.

A. *Palladiumsubchlorür.* Pd^2Cl^2. — Das entwässerte Palladiumchlorür schmilzt bei Rothgluth und entwickelt die Hälfte seines Chlors (gef. im Mittel: 19,33 Proc.; Rechn. 20,02). dann erst in weit stärkerer Hitze mehr. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten dunkelrothbraun und krystallisch. Das Pulver ist hellroth. — Zerfließt schnell an der Luft und wird dunkler durch Abscheidung von metallischem Palladium, besonders bei Zusatz von Wasser oder wässrigem Salmiak, Jodkalium oder Ammoniak. Die Zersetzung ist jedoch sehr unvollständig; das abgeschiedene Metall beträgt etwa $^1/_5$ oder $^1/_6$ vom Gehalt des Subchlorürs. Die Flüssigkeit hält daher sowohl Chlorür als Subchlorür. Sie ist weit dunkler als eine Chlorürlösung von derselben Stärke. Ammoniak scheint zuerst eine weiße Verbindung zu bilden, welche sich jedoch fast augenblicklich in fleischfarbenes Palladiumchlorür-Ammoniak und Metall zersetzt. KANE.

B. *Palladiumchlorür.* $PdCl^2$. — a. *Wasserfreies.* — 1. Man dampft die Lösung von b zur Trockne ab und entwässert den Rückstand durch gelindes Erhitzen. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt Palladiumsulfür in einem Chlorstrome. FELLENBERG. (III, 1230). — Nach (1) schwarzbraun, schmilzt in Glasgefäßen bei gelinder Hitze ohne Zersetzung. Beim Schmelzen in Platingefäßen färbt es sich durch Aufnahme von Platinchlorür blaugrün. BERZELIUS. Verliert bei Rothgluth nur die Hälfte des Chlors und wird zu A. KANE. Zerfällt bei starker Hitze in Chlor und Palladium. BERZELIUS. — Nach (2) rosenrothes Sublimat, zum Theil nicht sublimirte, granatrothe Krystallmasse, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, sich leicht in Salzsäure und Palladium zersetzt. FELLENBERG.

			FELLENBERG.
Pd	106,3	59,96	60,2
2 Cl	71	40,04	39,8
$PdCl^2$	177,3	100,00	100,0

b. *Gewässertes.* — 1. Das nach (2) bereitete Salz a löst sich langsam aber völlig in Wasser, mit dunkelgelbrother Farbe. — 2. Das Metall löst sich bei Luftzutritt allmählich, beim Zuleiten von Chlor rasch und leicht in Salzsäure. FISCHER. Vgl. auch III, 1223. Die Lösung, neben

Aetzkalk im Exsiccator verdunstet, liefert rothbraune prismatische Krystalle. FISCHER. — 3. Löst man Palladium in Salpetersalzsäure und verjagt den Säureüberschuß durch Abdampfen, so bleibt eine braungelbe Krystallmasse, wenig in Wasser löslich. VAUQUELIN. — Verliert bei gelindem Erhitzen alles Wasser. BERZELIUS. KANE. — Sehr zerfließlich. KANE. Das nach (2) dargestellte Chlorür bleibt vollkommen trocken, das nach (3) bereitete zerfließt wegen Gehalt an salpeters. Salz. FISCHER. Zersetzt sich mit Wasser theilweise in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz, auch die conc. wässrige Lösung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung basischen Salzes. FISCHER. Die wässrige Lösung ist gelb, bei Ueberschuß an Salzsäure, welche die Löslichkeit sehr vermehrt, braunroth. VAUQUELIN. — Sie wird durch Kalkwasser im Dunkeln nur theilweise gefällt; das Filtrat giebt in der Sonne noch einen Niederschlag, welcher dem Platinniederschlage ähnlich zusammengesetzt zu sein scheint. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 253). — Weingeist fällt aus der Lösung ein schwarzes basisches Salz [Metall?], während das saure mit brauner Farbe gelöst bleibt. FISCHER.

			KANE.
Pd	106,3	49,84	48,71
2 Cl	71	33,29	
2 H^2O	36	16,87	17,56
$PdCl^2,2H^2O$	213,3	100,00	

C. *Palladiumoxychlorür.* — Fällt bei wiederholtem Abdampfen des wässrigen Palladiumchlorürs als dunkelrosenrothes, in Wasser unlösliches Pulver nieder. BERZELIUS. Verdampft man die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums zur Trockne, so löst Wasser nur wenig, das gelbe Filtrat trübt sich bald und scheidet alles Palladium als braunes basisches Salz ab. FISCHER. — Fällt man sehr überschüssiges Palladiumchlorür durch Kali oder Natron, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher, bei 150° [F?] getrocknet, beim Erhitzen Wasser und in heller Rothgluth auch Sauerstoff und Chlor verliert, ein Gemenge von Subchlorür, Suboxydul und Metall hinterlassend. — Löst sich in verdünnten Säuren unter Bildung von Chlorür und einem normalen Oxydulsalz. KANE.

	Bei 150° F.?		KANE (Mittel).
4 Pd	425,2	69,00	70,03
3 O	48	7,79	
2 Cl	71	11,52	10,69
4 H^2O	72	11,69	11,38
$3PdO,PdCl^2,4H^2O$	616,2	100,00	

D. *Palladiumchlorid.* — Nur in Verbindung mit Wasser [Salzsäure?] oder Chlormetallen bekannt. — Löst man Palladiumchlorür in conc. Salpetersalzsäure und erwärmt gelinde, so erhält man eine schwarzbraune Lösung, welche mit Chlorkalium einen rothen Niederschlag von Kaliumpalladiumchlorid giebt, während Kaliumpalladiumchlorür gelöst bleibt. — Die Lösung des Palladiums in conc. Salpetersalzsäure hält größtentheils Oxydul, doch auch etwas Oxyd, so daß beim Zufügen von Chlorkalium Kaliumpalladiumchlorid niederfällt. — Auch kann man das getrocknete Oxydhydrat in conc. Salzsäure lösen. Wegen Gehalt des Oxydhydrats an Kali entsteht etwas Kaliumpalladiumchlorid, welches ungelöst bleibt. — Braune Flüssigkeit, welche beim Verdünnen oder

Abdampfen Chlor entwickelt und sich dadurch in Chlorür verwandelt. BERZELIUS.

Palladium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Palladiumoxydul.* — a. *Basisch.* — 1. Verdünnt man eine Lösung von b mit viel Wasser oder versetzt sie 2. mit wenig Kali oder Ammoniak, so fällt ein dunkelbraunes Pulver von a nieder, das [wie getrocknet?] beim Erhitzen Wasser, dann auch rothe Dämpfe abgiebt und je nach der Temperatur Oxydul oder Suboxydul läßt. KANE. Vergl. b.

			KANE. (1)	KANE. (2)
4 Pd	425,2	63,54	64,36	64,01
4 O	64	9,56	8,95	9,14
2 N	28	4,18	4,31	
5 O	80	11,96		
4 H^2O	72	10,76	11,20	11,85
$4PdO,N^2O^5,4H^2O$	669,2	100,00		

b. *Normales.* — Das Palladium löst sich langsamer in reiner Salpetersäure, als in solcher, welche salpetrige Säure hält. WOLLASTON. Kalte Salpetersäure wirkt langsam, ohne Stickoxyd zu entwickeln, heiße rascher unter Entweichen von Stickoxyd. FISCHER. — Die dunkelbraune Lösung liefert nach dem Einengen zum Syrup lange braungelbe, äußerst zerfließliche, rhombische Prismen. KANE. FISCHER. — Bei gelindem Glühen bleibt Palladiumoxydul. BERZELIUS. Die Krystalle lösen sich völlig in Wasser; das durch Abdampfen bei 25 bis 30° erhaltene trockne Salz löst sich nicht mehr vollständig, das bei 100 bis 120° erhaltene nur wenig in Wasser, unter Abscheidung eines basischen Salzes. FISCHER. — Auch die conc. Lösung setzt nach einiger Zeit fast alles Palladium als basisches Salz ab, Zusatz von Wasser (vgl. a), Kochsalz, Salpeter oder anderen Salzlösungen, ja selbst von Salpetersäure beschleunigen diese Zersetzung, Salpetersäure löst jedoch allmählich den Niederschlag wieder auf. Das in diesen Fällen gebildete basische Salz verliert beim Digeriren mit Wasser alle Säure und läßt Oxydulhydrat. — Weingeist fällt aus der Lösung von b ein schwarzes Pulver. FISCHER.

B. *Palladiumoxydulhydrat-Ammoniak.* — a. $[2NH^3,Pd].O^2.H^2$. — *Palladamin.* H. MÜLLER. In diesem Handbuche: *Palladosammoniumoxydhydrat.* — Man zerlegt 1. die Lösung des schwefels. Salzes mit Barytwasser oder 2. das mit Wasser angerührte Chlorid mit Silberoxyd und verdunstet die Lösung unter möglichstem Abschluß von Kohlensäure neben Vitriolöl, wo die sich allmählich dunkler gelb färbende Flüssigkeit schließlich zur ockergelben, unter dem Mikroskop deutlich krystallischen, anscheinend aus Oktaedern bestehenden Masse eintrocknet. Beim Abdampfen in der Wärme bei Luftabschluß erhält man ein braunes amorphes Harz. — Die trockne Verbindung absorbirt weniger leicht Kohlensäure und hält sich in verschlossenen Gefäßen unverändert. — Auch bei einer 100° wenig übersteigenden Temp. bleibt sie unzersetzt, bei stärkerer Hitze verglimmt sie von

einem Punct aus rasch unter Fortschleudern des Rückstandes. — Löst sich (bis auf wenig kohlens. Salz) leicht in Wasser. Die Lösung ist geruchlos, schwach gelb, reagirt stark alkalisch, schmeckt herb alkalisch und erzeugt, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theils. Sie fällt Kupfer- und Silberoxydsalze, ohne daß ein Ueberschuß die Niederschläge auch nur spurweise auflöst. Beim Kochen mit Salmiak oder schwefels. Ammoniumoxyd entwickelt sie Ammoniak und bildet Palladodiammoniumsalze, die bei weiterem Kochen unter Ammoniakverlust in Palladosammoniumsalze übergehen: $[2NH^3,Pd].O^2.H^2 + 2NH^4Cl = [4NH^3,Pd].Cl^2 + 2H^2O$ und: $[4NH^3,Pd].Cl^2 = 2NH^3 + [2NH^3,Pd].Cl^2$. — Die Lösung zieht aus der Luft sehr schnell Kohlensäure an. Ein Gemisch von Alloxan und Alloxantinlösung giebt mit der Lösung keine Murexidreaction, sondern reducirt Palladium. — Sie zersetzt sich nicht bei schwächerem Kochen, bei heftigem und lange fortgesetztem Kochen entweicht etwas Ammoniak und scheiden sich braune Flocken ab, vielleicht wegen Gegenwart organischer Körper. Aber selbst durch langes Kochen läßt sich nicht alles Palladosammoniumoxydhydrat zerstören. Die mit Weingeist versetzte wässrige Lösung ist im Dunkeln haltbar, aber scheint sich am Lichte zu verändern; beim Kochen scheidet sie Palladium ab. — Die Salze lassen sich aus dem Chloride durch Doppelzersetzung mit Silbersalzen, oder durch Sättigen der wässrigen Base mit Säuren erhalten. Auch aus den Palladodiammoniumsalzen, welche unter Bildung von Palladosammoniumsalz leicht 2 At. Ammoniak verlieren. Sie entstehen ferner beim Auflösen von Palladiumoxydulsalzen in Ammoniak und Sättigen mit der Säure des Palladiumoxydulsalzes, aber nur das Chlorid, Bromid und Jodid scheiden sich hierbei ab, die übrigen Salze bleiben mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung und können aus diesen Lösungen nicht rein abgeschieden werden. H. Müller.

Wird der durch Ammoniak in salpeters. Palladiumoxydul erzeugte braune Niederschlag, nach dem Abgießen der Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gekocht, so wird er beim Trocknen grauschwarz und löst sich blättrig von dem Gefäße. Er detonirt schwach bei gelindem Erhitzen, wobei Wasser und Stickstoff entweichen und das Metall als körniges Pulver bleibt. Er ist $PdOH^2N^6$ [$PdON^2H^6$? S. M. J.]. Fischer (*Pogg.* 71, 443).

b. $[4NH^3,Pd].O^2.H^2$. — *Palladdiamin.* H. Müller. *Palladodiammoniumoxydhydrat* in diesem Handbuche. — 1. Man zersetzt die schwach ammoniakalische Lösung des schwefels. Salzes mit Barytwasser und entfernt den kleinen Ueberschuß von Ammoniak durch Erwärmen. Beim Verdunsten erhält man das Palladodiammoniumoxydhydrat als krystallische Masse, jedoch nicht ganz unzersetzt. — 2. Das wässrige Chlorid liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd eine stark alkalische Lösung, deren schwacher Ammoniakgeruch beim Kochen verschwindet. Gleichzeitig scheidet sich etwas gelöst gewesenes Chlorsilber ab. Beim Verdunsten erstarrt die Flüssigkeit zu sehr langen, farblosen, alkalisch reagirenden Prismen, die jedoch Silberoxyd halten, und deren Silbergehalt sich nicht durch Zusatz von Palladodiammoniumchlorid entfernen läßt. — Die trockne Verbindung wird beim Erhitzen über 100° zuerst gelb, dann schmilzt sie und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung. — Die Lösung ist blaßgelb, ge-

ruchlos, reagirt stark alkalisch und scheidet aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Aluminium, nicht aus Silbersalzen, die Base. Mit wässrigen Ammoniaksalzen erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, ohne daß sich die Flüssigkeit gelb färbt. — Aus der Luft zieht sie Kohlensäure an, jedoch weniger rasch als a. Mit Säuren bildet sie in der Kälte Palladodiammoniumsalze, ein Ueberschuß der Säuren, besonders ein solcher von Wasserstoffsäuren, zerlegt sogleich, namentlich in der Wärme, in Palladosammonium- und in Ammoniaksalz. — Bei starkem Kochen entwickelt die Lösung etwas Ammoniak und färbt sich gelb, wahrscheinlich durch Bildung von a. Besonders leicht wird sie durch organische Substanzen, welche sie beim Filtriren aus dem Papier aufnimmt, zersetzt und dadurch dunkelbraun gefärbt. — Die Salze werden durch Auflösen der Palladosammoniumsalze in überschüssigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung erhalten. Die meisten sind farblos und verlieren sehr leicht 2 At. Ammoniak unter Bildung von Palladosammoniumsalzen. H. Müller.

C. *Kohlensaures Palladiumoxydul-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumsalz.* — 1. Das Hydrat zieht begierig Kohlensäure an und wird zu einer krystallischen Masse. — 2. Man rührt das Palladosammoniumchlorid (III, 1240) mit Wasser an, setzt einen kleinen Ueberschuß von kohlens. Silberoxyd hinzu, läßt einige Zeit stehen und filtrirt. Obwohl sich hierbei das gebildete kohlens. Salz theilweise mit dem kohlens. Silberoxyd und Chlorsilber verbindet und davon nicht durch Wasser getrennt werden kann, ist diese Weise wegen schwieriger Darstellung des schwefels. Palladosammoniumoxyds der folgenden vorzuziehen. — 3. Man verfährt wie bei (2) mit schwefels. Palladosammoniumoxyd und kohlens. Baryt. — Das goldgelbe Filtrat liefert beim Abdampfen schön goldgelbe, anscheinend reguläre Oktaeder oder große, aber sehr dünne Oktaedersegmente. — Ziemlich leicht in Wasser löslich zur stark alkalischen Lösung, welche aus den Salzen von Kalk, Baryt, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul die kohlens. Salze fällt, aber so wenig wie das Hydrat zur Murexidreaction (s. III, 1236) verwandt werden kann. H. Müller. — b. *Palladodiammoniumsalz.* — 1. Das Hydrat zieht Kohlensäure aus der Luft an und trocknet zu einer krystallischen, mit Säuren stark aufbrausenden Salzrinde ein. — 2. Aus Palladodiammoniumchlorid und kohlens. Silberoxyd wird das Salz nicht ganz silberfrei erhalten. — 3. Das aus schwefels. Palladodiammoniumoxyd und kohlens. Baryt erhaltene Filtrat krystallisirt bei gehöriger Concentration. — 4. Das aus Palladosammoniumchlorid und cyans. Silberoxyd erhaltene Filtrat entwickelt beim Verdunsten schon bei 40° heftig Kohlensäure und liefert bei weiterem Verdampfen Salz b. $[2NH^3,Pd].O^2.(CN)^2 + 3H^2O = [4NH^3,Pd].O^2.CO + CO^2$. — Lebhaft glänzende, farblose Prismen, die sich in Säure haltender Luft oberflächlich gelb färben und sich wenig über 100° in ein gelbes Salz verwandeln. — Die wässrige Lösung ist farblos, stark alkalisch, fällt Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalksalze und giebt keine Murexidreaction. H. Müller.

D. *Schwefligsaures Palladiumoxydul-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumsalz.* — 1. Man sättigt das wässrige Hydrat mit schwefliger Säure und dampft in gelinder Wärme ab. — 2. Palladosammoniumchlorid (III, 1240)

löst sich in wässriger schwefliger Säure mit dunkel braungelber Farbe; das mit Wasser befeuchtete Chlorid erwärmt sich in einem Strom von schwefliger Säure und wird allmählich zur dunkelbraunen Masse; in beiden Fällen entsteht ein Gemisch von a und Ammoniumpalladiumchlorür, aus dessen Lösung in Wasser Weingeist allmählich den größten Theil von a abscheidet. $2[2NH^3, Pd].Cl^2 + H^2O + SO^2 = 2NH^4Cl, PdCl^2 + [2NH^3, Pd].O^2.SO$. — Dunkelorangegelbe Oktaeder, die eine Temp. von etwas über 100° ohne Zersetzung vertragen, bei höherer Hitze sich aber mit ziemlicher Heftigkeit zersetzen. Bei Gegenwart von organischen Körpern tritt leicht Reduction ein. — Leicht in Wasser löslich. Die Lösung entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure; mit Weingeist gekocht scheidet sie Metall ab. — Verbindet sich leicht mit Ammoniak zu b. H. Müller. — b. *Palladodiammoniumsalz.* — 1. Aus dem wässrigen Hydrat erhält man bei Zusatz von schwefliger Säure sogleich oder nach einiger Zeit einen Niederschlag von b. — 2. Aus a und Ammoniak. — Kleine prismatische, sehr beständige Krystalle. — Bleibt bei 125° unverändert und wird erst gegen 200° gelb. — In Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich. Entwickelt, mit conc. Säuren gekocht, schweflige Säure und bildet mit der angewandten Säure ein Palladosammonium- und ein Ammoniumsalz.

	a. Bei 100°.		Müller.
2 NH^3	34	15,25	
Pd	106,3	48,44	47,8
SO^3	80	36,31	
$[2NH^3,Pd].O^2.SO$	220,3	100,00	

	b. Bei 120°.		Müller.
4 NH^3	68	26,74	27,10
Pd	106,3	41,80	42,15
SO^3	64	25,17	24,92
O	16	6.29	
$[4NH^3,Pd].O^2.SO$	254,3	100,00	

E. *Schwefelsaures Palladiumoxydul-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumsalz.* — 1. Beim Sättigen des wässrigen Hydrats mit Schwefelsäure. — 2. Aus dem Palladosammoniumchlorid und schwefels. Silberoxyd. Das abgeschiedene Chlorsilber ist durch etwas Palladium gelb gefärbt, besonders falls höhere Temp. angewandt wurde. — Kleine orangegelbe Oktaeder. — Verliert bei 150° nicht an Gewicht, gegen 300° zersetzt es sich plötzlich mit großer Heftigkeit und läßt Metall. — Ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung giebt mit wässrigen Chlormetallen einen gelben Niederschlag von Palladosammoniumchlorid. H. Müller. — b. *Identisch oder isomer mit a?* — Man kocht die conc. Auflösung von c längere Zeit oder versetzt sie mit Schwefelsäure; dabei scheidet sich ein gelbes Krystallpulver ab, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich; in starker Hitze bildet es Wasser, schwefligs. Ammoniumoxyd, Palladium und gasförmige Producte. Kane. Nach H. Müller färbt sich bei Zusatz von Schwefelsäure die wässrige Lösung von c zwar gelb, scheidet aber kein Salz a ab.

	a.		Müller.
2 NH^3	34	14,38	
Pd	106,3	44,99	44,4
SO^3	80	33,86	35,1
O	16	6,77	
$[2NH^3,Pd].O^2.SO^2$	236,3	100,00	

	b.		Kane.
2 NH^3	34	14,38	
Pd	106,3	44,99	44,70
SO^3	80	33,86	34,30
O	16	6,77	
$[2NH^3,Pd].O^2.SO^2$	236,3	100,00	

c. *Palladodiammoniumsalz.* — Der bei Zusatz von Ammoniak zu schwefels. Palladiumoxydul entstehende braune Niederschlag löst sich in

mehr Ammoniak ohne Färbung, worauf bei vorsichtigem Verdampfen und Erkalten c krystallisirt. KANE. H. MÜLLER entfernt das [wohl nur bei saurer schwefels. Palladiumoxydullösung, S. M. J.] gleichzeitig entstehende schwefels. Ammoniak durch Erwärmen der Lösung mit etwas Barytwasser. KANE zieht vor, Ammoniakgas in conc. normales schwefels. Palladiumoxydul zu leiten, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit langsam erkalten zu lassen. Rectanguläre, farblose Prismen, oft sehr groß, von schönem Perlglanz. — Verliert bei schwachem Erhitzen alles Wasser und wird opak, ohne die Form zu ändern. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich das Salz gelb und entwickelt Ammoniak, bei noch stärkerem schmilzt es, entwickelt schwefligs. Ammoniak, Ammoniak, Stickstoff und Wasser und läßt Palladium. KANE. — Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. H. MÜLLER. Die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure Palladosammoniumchlorid. KANE. H. MÜLLER.

			KANE (Mittel).
4 NH^3	68	23,57	
Pd	106,3	36,89	36,34
SO^3	80	27,75	27,67
O	16	5,55	
H^2O	18	6,24	6,19
$[4NH^3,Pd].O^2.SO^2,H^2O$	288,3	100,00	

F. *Palladiumjodür-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumjodid.* — Die farblose Lösung des Palladiumjodürs in wässrigem Ammoniak setzt an der Luft pomeranzengelbe Krystalle ab. Versetzt man dieselbe Lösung mit Säuren, so färbt sie sich plötzlich dunkel, FEHLING, und scheidet ein rothgelbes Krystallpulver von derselben Zusammensetzung ab, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 11, 62), welches schnell ausgewaschen, zwischen Papier gepreßt, dann über warmem Sand getrocknet wird. FEHLING. Die weniger conc. Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak scheidet bei längerem Stehen an einem warmen Orte halb metallglänzende, dunkelviolette Oktaeder ab. H. MÜLLER [ob dasselbe oder ein höheres Jodid? S. M. J.]. — Gleicht dem mit Iridiumsalmiak verunreinigten Platinsalmiak. Im trocknen Zustande haltbar, im feuchten geht die Verbindung rasch in eine rothe Krystallmasse von gleicher Zusammensetzung über. Diese Verwandlung fängt oft schon beim Auswaschen an, oder beim Trocknen im Vacuum oder in der Wärme, wenn man nicht zuvor zwischen Papier auspreßt, und ist in einigen Tagen beendigt. Auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser, wobei sich nur eine Spur Ammoniak entwickelt, geht die rothgelbe Verbindung in die rothe krystallische über, das Wasser setzt beim Verdunsten eine röthliche Substanz ab (vielleicht Ammoniumpalladiumjodür, H. MÜLLER). Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Jod zu salpeters. Palladiumoxydul. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 116). — b. *Palladodiammoniumjodid.* — 1. Die Lösung von Palladiumjodür oder von a in heißem conc. Ammoniakwasser, in einer Ammoniakatmosphäre oder unter stetigem Zusatz von Ammoniak verdunstet, liefert weiße Krystalle. — 2. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Palladiumjodür oder Palladosammoniumjodid mit Ammoniakgas sättigt. 360,3 Th. oder 1 At. PdJ^2 nehmen 69,93 Th. (2 At. = 68) Ammoniak auf. — Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Am-

moniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefäßen färben sie sich in einem halben Jahre gelbroth. FEHLING.

			FEHLING.						
	a.		Rothgelb.	Roth.		b.		FEHLING.	
2 N	28	7,10	7,19	7,16	4 N	56	13,08	12,56	
6 H	6	1,52	1,57	1,67	12 H	12	2,80	2,73	
Pd	106,3	26,96	27,35	27,00	Pd	106,3	24,82	24,77	
2 J	254	64,42	64,18	64,22	2 J	254	59,30	58,64	
$[2NH^3,Pd].J^2$	394,3	100,00	100,29	100,05	$[4NH^3,Pd].J^2$	428,3	100,00	98,70	

G. *Palladiumbromür-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumbromid.* — Wässriges Palladiumbromür giebt mit Ammoniak einen rothen krystallischen Niederschlag von $[4NH^3, Pd].Br^2, PdBr^2$ (Salz H), der sich in erwärmtem Ammoniak zur fast farblosen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung fällt Bromwasserstoffsäure gelbes krystallisches Salz a. — Baum- oder nadelförmig verwachsene, mikroskopische Oktaeder, nicht in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. — Längere Zeit gekocht entwickelt die Lösung unter Abscheidung brauner Flocken etwas Ammoniak. — Salzsäure entwickelt etwas, bei längerem Kochen den größten Theil der Bromwasserstoffsäure. Essigsäure, schweflige Säure, Kali, Natron und kohlens. Alkalien lösen nicht. Salpetersäure entwickelt beim Kochen Brom; aus der eingeengten Lösung scheiden sich Krystalle von Ammoniumpalladiumbromür; bei fortgesetztem Kochen zersetzen sich auch diese, und es erscheinen dunkelviolette, metallglänzende Krystalle von Ammoniumpalladiumbromid. Aehnlich wirken Chlor und Brom. H. MÜLLER. — b. *Palladodiammoniumbromid.* — Man löst Palladiumbromür oder a, oder das Salz $[4NH^3, Pd].Br^2, PdBr^2$ (Salz H) in überschüssigem conc. Ammoniak und engt die farblose Lösung ein. — Große, gut ausgebildete, fast farblose, meist taflige Krystalle des monoklinischen Systems. Combinationen eines Prismas ∞P mit Seitenkantenwinkeln von 98° und der Basis 0P, welche unter einem vom rechten wenig abweichenden Winkel aufgesetzt ist. — In reiner Luft ziemlich beständig, verliert es in säurehaltender leicht seinen Glanz und wird oberflächlich zu gelbem Salz a. Verhält sich sonst wie das entsprechende Chlorid (III, 1242). H. MÜLLER.

	a.		H. MÜLLER.
2 NH^3	34	11,32	
Pd	106,3	35,40	35,26
2 Br	160	53,28	
$[2NH^3,Pd].Br^2$	300,3	100,00	

H. *Palladiumbromür-Ammoniak mit Palladiumbromür. Palladodiammonium-Palladiumbromür.* — Wird wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt und gleicht dieser. H. MÜLLER. Siehe G, a.

Ueber Ammoniumpalladiumbromür und -Bromid s. G, a.

J. *Palladiumchlorür-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumchlorid.* *α. Wasserfreies.* — 1. Man übersättigt wässriges Palladiumchlorür mit so viel Ammoniak, daß sich der Niederschlag wieder löst und dampft ab; oder besser, man fügt so viel Salzsäure hinzu, daß a sich abscheidet. Ebenso kann man mit dem rothen Palladodiammonium-Palladiumchlorür

(III, 1242) oder mit Ammoniumpalladiumchlorür verfahren. FISCHER. BERZELIUS. Auch aus der Mutterlauge des Palladodiammonium-Palladiumchlorürs, sowie aus Palladodiammoniumsalzen überhaupt fällt Salzsäure dieses Salz. H. MÜLLER. Endlich wird es (oder eine isomere Verbindung? S. M. J.) durch Erwärmen von Palladodiammonium-Palladiumchlorür erhalten. FEHLING. — Gelbe (gelbgrüne, BERZELIUS), feine Nadeln, welche aus stark glänzenden, anscheinend tesseralen Oktaedern bestehen, die in der Richtung der Axe an einander gereiht sind. H. MÜLLER. Entwickelt beim Erhitzen zuerst etwas Ammoniak, dann Salzsäure und Salmiak und läßt 50 Proc. Palladium. BERZELIUS. Hierbei wird das Salz zuerst grün, dann zu grauem Palladium. LAMPADIUS. — Löst sich nicht in Wasser; kocht man mit Wasser und kühlt einige Stunden auf 16° ab, so bleibt 1 Th. in 382 Th. Wasser gelöst. LAMPADIUS. Bei langem Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers entwickelt die Lösung etwas Ammoniak, färbt sich dunkelgelb, dann braun, scheidet braune Flocken und bei starkem Einengen Ammoniumpalladiumchlorür ab. H. MÜLLER. Löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure. S. schwefligs. Palladosammoniumoxyd (III, 1237). — Wenig Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erzeugen einen Niederschlag von der Farbe des Schwefelantimons, der rasch in Palladiumsulfür übergeht. CROFT (*Chem. News* 16, 53; *J. B.* 1867, 322). Wird durch das in Wasser vertheilte Salz Chlor geleitet, so löst es sich unter spärlicher Gasentwicklung mit tief rothbrauner Farbe, und Ammoniak fällt jetzt das rothe Salz K; aus dieser Lösung entwickelt kochende Kalilauge Ammoniak und durch Einengen erhält man Ammoniumpalladiumchlorür. Weiteres Einleiten von Chlor bewirkt reichliche Gasentwicklung, wobei der Geruch nach Chlorstickstoff bemerkbar wird, beim Erkalten scheidet sich jetzt Ammoniumpalladiumchlorid aus. Endlich wird auch dieses Salz zerstört, so daß nur Palladiumchlorid in Lösung bleibt. H. MÜLLER. — Das Salz löst sich erst in warmer Salzsäure, FISCHER (*Schw.* 51, 201); es löst sich in Salpetersäure zur braunen Flüssigkeit, welche sich wie die salpeters. Lösung des Salzes K verhält. FEHLING. Löst sich leicht in kaltem Ammoniakwasser, FISCHER; leicht mit gelber Farbe in Kalilauge, ohne daß selbst beim Kochen Ammoniak entweicht. H. MÜLLER. Aus der ammoniakalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert gefällt. FEHLING. — *β. Gewässertes Palladosammoniumchlorid?* — Benetzt man Salz *α* mit nicht zu viel Weingeist, übergießt mit conc. Ammoniakwasser, wobei es unter Bildung von Palladodiammoniumchlorid weiß wird, und erwärmt auf 90° bis zum Entweichen des überschüssigen Ammoniaks, so setzt die Lösung beim Erkalten ein Gemenge von Palladosammoniumchlorid *α* und von Palladodiammoniumchlorid ab, aus der Mutterlauge krystallisirt das gewässerte Salz *β*. — Oft ziemlich voluminöse, tief honiggelbe Combinationen eines Quadratoktaeders mit einem quadratischen Prisma. Verwittert an der Luft unter Verlust von Wasser, welches bei 90° vollständig entweicht. Bei 140° geht Ammoniak fort, bei stärkerem Erwärmen sublimirt Salmiak. — Unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung zersetzt sich bald, beson-

ders beim Erhitzen, unter Abscheidung von a, α; kalte Natronlauge scheidet aus ihr Palladosammoniumoxydhydrat [ist letzteres in Natron schwerlöslich? S. M. J.] ohne Entwicklung von Ammoniak; Salzsäure und andere Säuren, auch Essigsäure, scheiden a, α ab. BAUBIGNY (*Ann. Pharm. Suppl.* 4, 253; *J. B.* 1866, 276).

	a, α.		FEHLING.	BERZELIUS.	LAMPADIUS.
2 N	28	13,25	13,12		
6 H	6	2,84	3,22		
Pd	106,3	50,31	50,35	50,00	50,27
2 Cl	71	33,60	32,83		
$[2NH^3,Pd].Cl^2$	211,3	100,00	99,52		

	a, β.		BAUBIGNY.
2 NH^3	34	14,83	
Pd	106,3	46,36	45,9
2 Cl	71	30,96	30,5
H^2O	18	7,85	7,8
$[2NH^3,Pd].Cl^2,H^2O$	229,3	100,00	

b. *Palladodiammoniumchlorid.* — α. *Wasserfreies.* — 100 Th. Salz a, α absorbiren 15,57 bis 16,73 trocknes Ammoniakgas (Rechn. für 2 At. = 16,09) und werden weiß. FEHLING. — β. *Gewässertes.* — 1. 100 Th. Salz a, α absorbiren rasch unter weißer Färbung 24,15 bis 24,71 Proc. feuchtes Ammoniak (Rechn. für $2NH^3,H^2O$ = 24,61). — 2. Man verdampft die Lösung des Palladosammoniumchlorids, oder die des Palladodiammonium-Palladiumchlorürs (oder die des Palladiumchlorürs, H. MÜLLER) in wässrigem Ammoniak unter öfterem Zusatz von Ammoniak. FEHLING. Ersetzt man das verdampfende Ammoniak nicht, so erhält man ein Gemenge von a, α und b, β. BAUBIGNY. — Weiße Krystalle. FEHLING. Große farblose, fast rechtwinklige, vierseitige monoklinische Prismen. H. MÜLLER. — Das Salz verliert bei 120° 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser. — Leicht schon in kaltem Wasser löslich; Säuren scheiden aus der Lösung nach einigen Minuten Salz a, α in besonders schönen Krystallen. FEHLING. Selbst Kohlensäure in die Lösung geleitet, scheidet nach einigen Stunden geringe Mengen des letzteren Salzes ab. H. MÜLLER. — Ueberschüssiges Kali fällt beim Kochen einen olivenfarbenen Körper, der beim Erhitzen wie Schießpulver verbrennt. KANE.

	b, α.		FEHLING.
4 N	56	22,83	22,54
12 H	12	4,89	
Pd	106,3	43,34	
2 Cl	71	28,94	
$[4NH^3,Pd].Cl^2$	245,3	100,00	

	b, β.		FEHLING. (1)	FEHLING. (2)
4 N	56	21,27	21,04	21,42
14 H	14	5,31	5,39	5,70
Pd	106,3	40,37		
2 Cl	71	26,97		
O	16	6,08		
$[4NH^3,Pd].Cl^2,H^2O$	263,3	100,00		

K. *Palladiumchlorür-Ammoniak mit Palladiumchlorür.* VAUQUELIN's *rothes Salz. Palladodiammonium-Palladiumchlorür.* Mit J, a, α isomer. — 1. Man versetzt die mäßig conc. Lösung von Palladiumchlorür (oder Ammoniumpalladiumchlorür, H. MÜLLER) mit Ammoniak. VAUQUELIN. FEHLING. — 2. Man löst Palladosammoniumchlorid in heißer Salzsäure und fällt mit Ammoniak. FISCHER. — 3. Man versetzt wässriges Palladodiammoniumchlorid mit Palladiumchlorürlösung. Diese Bildungsweise zeigt, daß Salz K dem grünen Platinsalz von MAGNUS (III, 1124) entspricht. S. M. J. — Rosenrothe, zarte Schuppen. VAUQUELIN. Feine Nadeln mit geradwinklig aufgesetzten Endflächen. H. MÜLLER. — Verwandelt sich nach FEHLING,

nicht nach FISCHER, in feuchtem Zustande bei 100° größtentheils in J, a, α; behält im trocknen Zustande noch bei 180° seine Farbe, wird aber bei 200° ohne Gewichtsverlust gelb, nur blasser als bei Gegenwart von Wasser. FEHLING. Schmilzt in stärkerer Hitze und läßt unter Entwicklung von Salmiak und Chlor [oder wohl Salzsäure und Stickgas, GMELIN] 40 bis 42 Proc. Metall. VAUQUELIN. — Löst sich nicht in kaltem Wasser. FISCHER. FEHLING. Löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung bis auf einen geringen braunen Rückstand. Siehe L. Der wässrige Auszug läßt beim Erkalten Salz J, a, α anschießen, welches sich auch durch Salz- oder Salpetersäure fällen läßt, und behält Salmiak gelöst. FEHLING. — Es löst sich in Salzsäure haltendem Wasser langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zu Ammoniumpalladiumchlorür. VAUQUELIN. Es löst sich leicht, mit brauner Farbe, in stärkerer Salzsäure und Salpetersäure. FISCHER. Aus der salpeters. Lösung fällt Ammoniak wieder die rothen Krystalle; die salpetersaure Lösung zur Trockne abgedampft, läßt einen braunrothen, leicht in Wasser löslichen Rückstand, wohl bloß ein Gemenge von salpeters. Palladiumoxydul und Ammoniaksalz. FEHLING. — Löst sich nur bei längerem Kochen in Ammoniak; hieraus fällen Säuren die gelbe Verbindung. FISCHER. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 110).

			FEHLING.
4 N	56	13,25	12,26
12 H	12	2,84	2,83
2 Pd	212,6	50,31	50,51
4 Cl	142	33,60	32,55
$[4NH^3,Pd].Cl^2,PdCl^2$	422,6	100,00	98,15

L. *Palladiumoxychlorür-Ammoniak.* — a. $6NH^3,PdO,2PdCl^2$. — Kocht man Salz K lange Zeit mit viel Wasser, so löst es sich mit braungelber Farbe, und beim Erkalten krystallisirt wenig gelbes Palladosammoniumchlorid. Man versetzt jetzt das Filtrat mit nicht überschüssigem Kali, wo ein gelblicher Niederschlag entsteht, der beim Kochen braunroth und deutlich krystallisch wird. Wurde die Lösung von K nicht lange genug gekocht, so erzeugt Kali keinen Niederschlag, aber versetzt man sie vor dem Zusatz des Kalis mit wenig Palladiumchlorür, so erhält man jetzt durch längeres Kochen denselben braunrothen Körper. — Entwickelt beim Erhitzen Salmiak, Stickstoff und Wasser und läßt Palladium. — Leicht in Salzsäure löslich. KANE. — b. $2NH^3,3PdO,PdCl^2,3H^2O$. — Aus der unter a erwähnten braungelben Lösung des Salzes K fällt kaltes überschüssiges Kali einen weißlichen Niederschlag, der beim Trocknen selbst in sehr gelinder Wärme olivenfarben wird. — Entwickelt beim Erhitzen Salmiak und Wasser und läßt Palladium. KANE. — c. $4NH^3,2PdO,PdCl^2$? — Kocht man Salz K mit Wasser, so löst sich ein großer Theil unter Zersetzung und es bleibt ein verhältnißmäßig geringer Rückstand von c. Die Lösung hält Salmiak und beim Erkalten krystallisirendes Palladosammoniumchlorid. FEHLING.

	a.		KANE (Mittel).		b.		KANE.
6 N	84	14,51	13,64	2 N	28	4,43	
18 H	18	3,11		12 H	12	1,89	2,22
3 Pd	318,9	55,09	55,65	4 Pd	425,2	67,26	67,43
4 Cl	142	24,53	24,98	2 Cl	71	11,23	11,96
O	16	2,76		6 O	96	15,19	
$6NH^3,PdO,2PdCl^2$	578,9	100,00		$2NH^3,PdO,PdCl^2,3H^2O$	632,2	100,00	

		c.		Fehling.
$4\ NH^3,2O$	100	20,41		
$3\ Pd$	318,9	65,10	64,18	
$2\ Cl$	71	14,49	14,85	
$4NH^3,2PdO,PdCl^2$	489,9	100,00		

a und b konnten nicht ganz frei von Palladosammoniumchlorid erhalten werden. Kane. Für c giebt Kane obige Formel, Fehling, dessen Analyse mit sehr wenig Substanz ausgeführt wurde, die Formel $6NH^3,Pd^3Cl^2$, jedoch ohne Anspruch auf Wahrscheinlichkeit.

M. *Ammoniumpalladiumchlorür.* — Von Wollaston zuerst erhalten. — 1. Man versetzt Palladiumchlorür mit Salmiak und dampft zum Krystallisiren ab. Wollaston. Die Lösung muß überschüssige Säure halten, sonst schießt ein Gemenge von Salmiak und Chlorpalladium an. Fischer. — 2. Man löst das rothe Palladodiammonium-Palladiumchlorür in Salzsäure und dampft ab. Fischer. Auch das Waschwasser des nach (III, 1220, 2) dargestellten rothen Palladodiammonium-Palladiumchlorürs liefert beim Abdampfen oft diese Krystalle. Vauquelin. — Gelbgrüne, 4- und nach Vauquelin auch 6-seitige Säulen und Nadeln von einem besondern Farbenwechsel. Wollaston. Prachtvoll bronzeglänzend. Kane. — Sie verlieren bei sehr vorsichtigem Erhitzen alles Wasser, Kane, lösen sich leicht in Wasser mit dunkelrother (gelbbrauner, Fischer) Farbe, nicht in starkem Weingeist, Wollaston (*A. Gehl.* 5, 186), aber etwas in wasserhaltigem. Fischer.

			Kane (Mittel).
$2\ NH^4,4Cl$	178	58,88	
Pd	106,3	35,16	35,41
H^2O	18	5,96	5,74
$2NH^4Cl,PdCl^2,H^2O$	302,3	100,00	

N. *Ammoniumpalladiumchlorid.* — Man fällt die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure, Berzelius, oder die mit Chlor gesättigte Chlorürlösung, Topsöe, mit conc. Salmiaklösung und wäscht mit kaltem Wasser. Nach Berzelius läßt sich die Lösung bei gelinder Wärme verdunsten, nach Topsöe giebt sie auch dann Chlor ab. — Dem entsprechenden Kaliumsalz ähnlich, gleich diesem schwer in Wasser löslich. Berzelius. — Hochrothes Krystallpulver, aus mikroskopischen Oktaedern mit Spuren von Würfelflächen bestehend. Spec. Gew. 2,418. Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1870, 248; *J. B.* 1870, 393). Zersetzt sich heftig beim Uebergießen mit Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Ammoniumpalladiumchlorür, welches sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak in Palladodiammonium-Palladiumchlorür verwandelt. H. Müller.

			Topsöe.
$2\ NH^4,6Cl$	249	70,08	
Pd	106,3	29,92	29,65
$2NH^4Cl,PdCl^4$	355,3	100,00	

O. *Palladiumfluorür-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumsalz.* — Durch allmählichen Zusatz von Palladosammoniumsalz zu wässrigem Fluorsilber läßt sich alles Chlor als Chlorsilber abscheiden, während die gelbe Flüssigkeit dieses Salzes hält. Sie trübt sich bei vorsichtigem Verdunsten im Platingefäße bei 60 bis 70° plötzlich, entwickelt schwachen Ammo-

niakgeruch und scheidet einen braunen, etwas Fluor haltenden Körper ab. Das farblose Filtrat ist ammoniakalisch, ätzt Glas und scheidet bei weiterem Verdampfen Salz b ab. H. MÜLLER. — b. *Palladodiammoniumsalz.* — Versetzt man das nach a erhaltene Filtrat des Chlorsilbers sogleich mit Ammoniak, so erhält man beim Eindampfen alles Palladium in dieser Form. — Farblose Krystalle von der Form des entsprechenden Bromids (III, 1240, G, b), luftbeständig, leicht in Wasser löslich, aber selbst im möglichst trocknen Zustande Glas angreifend. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure fällen in der Kälte erst nach längerer Zeit, in der Wärme sogleich die entsprechenden Palladosammoniumsalze, überschüssige Fluorwasserstoffsäure scheidet aber weder in der Kälte noch in der Wärme Salz a ab. H. MÜLLER.

P. *Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Ammoniak.* — a. *Palladosammoniumsalz.* — Beim Behandeln des Palladosammoniumchlorids mit salpetrigs. Silberoxyd erhält man eine Flüssigkeit, die, je nach der Concentration, beim Erkalten oder Verdunsten gelbe Krystallschuppen abscheidet. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. — Schwieriger in Wasser löslich als b, leichter beim Kochen. Wird von Säuren etwas leichter zersetzt als b; so entwickelt Salzsäure schon in der Kälte Gas. Giebt mit salpeters. Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber und zeigt übrigens die Reactionen der salpetrigs. Salze. Ammoniak löst und scheidet beim Erkalten oder Verdunsten das Salz unverändert ab. LANG. — b. *Isomer mit a. Salpetrigs. Palladodiammoniumoxyd mit salpetrigs. Palladiumoxydul?* S. M. J. — Aus conc. wässrigem salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali scheidet überschüssiges Ammoniak sogleich, aus verdünnterem beim Einengen feine, gelbweiße Nadeln oder lange, gestreifte, an beiden Enden zugespitzte Prismen von strohgelber Farbe. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. — Ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, daraus unverändert krystallisirend. Schon kalte verdünnte Säuren zersetzen langsam, heiße oder conc. leicht. Conc. Salzsäure liefert sowohl Chlorür- als Chloridsalz [wohl Ammoniumpalladiumchlorür und -Chlorid]. Selbst bei fortgesetztem Kochen mit Ammoniak verändert das Salz sich nicht, löst sich aber theilweise und schießt beim Erkalten unverändert an. Gegen salpeters. Quecksilberoxydul verhält es sich völlig indifferent. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 5, *No.* 5, 13). — Salpetrigs. Palladodiammoniumoxyd scheint nicht existenzfähig. Palladodiammoniumchlorid entwickelt mit salpetrigs. Silberoxyd sogleich Ammoniak, und die Lösung liefert beim Verdunsten neben Aetzkali Salz a. LANG.

	Neben Vitriolöl.		LANG. a.	LANG. b.
2 NH^3	34	14,64	14,27	14,38
Pd	106,3	45,76	45,59	45,43
N^2O^4	92	39,60		
$[2NH^3,Pd].O^2.(NO)^2$	232,3	100,00		

Die angeführte Formel gilt für a. Das ebenso zusammengesetzte Salz b ist möglicher Weise $[4NH^3,Pd].O^2.(NO)^2,Pd.O^2.(NO^2)^2$. Vielleicht dieselbe Zusammensetzung besitzen die kleinen gelben, anscheinend rhombischen Oktaeder, welche KANE erhielt, als Er ungenügendes Ammoniak zu salpeters. Palladiumoxydul hinzusetzte, das ab-

geschiedene braune basische Salz abfiltrirte und das Filtrat verdunstete. Sie verpufften beim Erhitzen schwach unter Entwicklung von Wasser, Stickstoff, reichlichen rothen Dämpfen und einigen Nebeln von salpeters. Ammoniumoxyd und ließen Metall. Sie hielten 45,54 bis 43,60 Proc. Pd, 24,10 N, 2,23 H (Rechn. 45,76; 24,11; 2,58), während die beiden Formeln, zwischen denen KANE schwankt, $Pd(NH^2)^2,N^2O^5$ und $[2NH^3,Pd].O^2.(NO^2)^2$ den gefundenen Werthen schlecht entsprechen.

Q. *Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Ammoniak mit salpetrigs. Palladiumoxydul. Salpetrigs. Palladosammonium-Palladiumoxydul.* — Man versetzt die heiße Lösung von Palladosammoniumchlorid mit salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali. Beim Erkalten oder Verdunsten erscheinen aus feinen gelben Prismen zusammengesetzte Krystallwarzen. — Verliert, neben Vitriolöl getrocknet, nichts bei 100°. — Löst sich träge in kaltem, leichter in heißem Wasser, daraus wieder krystallisirend. — Löst sich leichter in Ammoniak als in Wasser, die Lösung giebt beim Verdunsten ein Gemenge von P, a und P, b. — Säuren zersetzen dieses Salz langsamer als P, a und als P, b. LANG.

	Neben Vitriolöl.		LANG.
2 NH^3	34	7,90	7,49
2 Pd	212,6	49,37	49,11
2 N^2O^4	184	42,73	
$[2NH^3,Pd].O^2.(NO)^2,Pd.O^2.(NO)^2$	430,6	100,00	

R. *Salpetersaures Palladiumoxydul-Ammoniak.* — Kocht man zur Trockne verdampftes salpeters. Palladiumoxydul mit überschüssigem Ammoniak, so löst sich Salz b, während ein dunkelbraunes metallglänzendes Pulver zurückbleibt, das sich leicht in Salzsäure löst und beim Verdunsten Krystalle von Ammoniumpalladiumchlorür liefert. Salpetersäure löst das Pulver nur in der Hitze, Wasser und kochendes Ammoniak lösen nicht. FISCHER. — a. *Palladosammoniumsalz.* — Die durch Doppelzersetzung von Palladosammoniumchlorid mit salpeters. Silberoxyd erhaltene gelbe Lösung zersetzt sich beim Verdunsten und läßt einen in der Hitze auf Platinblech heftig verpuffenden Rückstand. H. MÜLLER. — b. *Palladodiammoniumsalz.* — Man fügt zu saurer salpeters. Palladiumoxydullösung in der Wärme so lange Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und dampft zum Krystallisiren ab. FISCHER. BERZELIUS. Den Krystallen beigemengtes salpeters. Ammoniumoxyd entfernt man durch Zerfließenlassen. FISCHER. KANE leitet in die normale Lösung Ammoniak, bis eine farblose klare Flüssigkeit entstanden ist, und verdunstet. — Wasserhelle, glänzende 4-seitige Säulen und Blätter. FISCHER. Rhombische, schön perlglänzende Prismen und Tafeln. KANE. Bleibt beim Abdampfen zur Trockne in perlglänzenden Schuppen. BERZELIUS. — Schmilzt beim Erhitzen und verpufft schwach mit (glänzender, KANE) Lichtentwicklung, FISCHER, unter Abgabe von Wasser und Stickstoff. KANE. — Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Palladosammoniumchlorid. — Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist, mit gelber Farbe in Salpetersäure, ohne Färbung in Ammoniak. FISCHER.

	b.		KANE.
6 N	84	28,16	29,04
12 H	12	4,03	4,39
Pd	106,3	35,63	35,71
6 O	96	32,18	
$[4NH^3,Pd].O^2.(NO^2)^2$	298,3	100,00	

Palladium und Kalium.

A. *Schwefelpalladium-Kalium.* — Man schmelzt 2 Th. Palladosammoniumchlorid (III, 1240) oder 1 Th. Palladiumsulfür mit 12 Th. Potasche und 12 Schwefel 10 Minuten über dem Gebläse bei Rothgluth zusammen und zieht mit Wasser aus, wobei A krystallisch zurückbleibt. Der intensiv braune Auszug hält Schwefelpalladium gelöst, durch Salzsäure fällbar und bei der nächsten Darstellung zu verwenden. — Aeußerst dünne, 6-seitige, metallglänzende Krystallblätter, unter Wasser schön blauviolett, bei 100° getrocknet stahlblau. In sehr dünner Schicht gelbbraun bis dunkelrothbraun durchscheinend. Vollkommen luftbeständig. — Bei Luftabschluß erhitzt, zeigen die Blätter, indem sie sich biegen und verziehen, eine wirbelnde Bewegung, bei schnellem und starkem Erhitzen zerfallen sie unter schwachem Sprühen in kleine Fragmente, jedoch ohne Zersetzung. Im Wasserstoffstrome erfolgt erst bei Rothgluth Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der bei heller Rothgluth die Hälfte des Schwefels enthält. Wasser bildet sich dabei nicht. Der Rückstand, im Wasserstoff erkältet, ist rothbraun mit mattglänzenden, weißgrauen Puncten. Luftfreies Wasser zieht aus dem Rückstande Schwefelpalladiumkalium von stark alkalischer Reaction und hepatischem Geruch, fast alles Kalium und $^1/_6$ vom Palladium des ursprünglichen Salzes (gef. auf 4 At. Kalium 1 Palladium) haltend, und läßt Palladium mit wenig schwarzem Schwefelpalladium gemengt. Die Zersetzung durch Wasserstoff ist daher: $2(K^2S, Pd^2S, PdS^2) + 8H = 4H^2S + 2K^2S,PdS^2 + 5Pd$. — Unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Mäßig conc. Salzsäure färbt schnell dunkelstahlgrau und entzieht der Verbindung alles Kalium (aber kein Palladium) ohne Schwefelwasserstoffentwicklung. Schneider (*Pogg.* 141, 526; *J. B.* 1870, 232).

			Schneider (Mittel).
2 K	78,2	14,89	14,58
3 Pd	318,9	60,73	60,59
4 S	128	24,38	24,44
K^2S,Pd^2S,PdS^2	525,1	100,00	99,61

B. *Schwefelsaures Palladiumoxydul-Kali.* — Das Palladium löst sich gleich dem Rhodium in schmelzendem zweifach-schwefels. Kali. Berzelius.

C. *Kaliumpalladiumjodür.* — Die weinrothe Lösung des Palladiumjodürs in wässrigem Jodkalium liefert beim Abdampfen schwarzgraue, zerfließliche Würfel. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 11, 61).

D. *Kaliumpalladiumbromür.* — Die gemischte Lösung der beiden Brommetalle liefert beim Verdunsten dunkelbraune luftbeständige Nadeln, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich. Bonsdorff (*Pogg.* 19, 347).

E. *Kaliumpalladiumchlorür.* — 1. Man löst Palladium in mit Salpeter versetzter Salzsäure. Wollaston. — 2. Man befreit die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure durch Abdampfen von der überschüssigen Säure und mischt sie mit wässrigem Chlorkalium. Berzelius. — 3. Bildet sich beim Glühen von Kaliumpalladiumchlorid bei Luftabschluß. Wollaston. Rössler. — Vierseitige Säulen, welche im durchfallenden Lichte nach der Richtung der Axe roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen. Wollaston. Nach Berzelius hellgrüne Säulen ohne Dichroismus, isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz (III, 1163). — Die Krystalle

schmelzen in der Hitze unter Verlust von etwas Chlor und erstarren beim Erkalten unverändert, doch bleibt beim Lösen in Wasser etwas Palladium. Beim Trocknen verlieren sie mit dem anhängenden Wasser etwas Salzsäure. BERZELIUS. Beim Glühen lassen sie Palladium mit Chlorkalium. BIEWEND. Sie werden beim Glühen bei Luftabschluß fast gar nicht, bei Luftzutritt oder unter Zusatz von Oxalsäure nur wenig zersetzt, vollständig dagegen beim Glühen im Wasserstoffstrome. RÖSSLER. — Schweflige Säure oder Weingeist reduciren beim Kochen das Palladium. BERZELIUS. — Die farblose Lösung in Ammoniak liefert beim Verdunsten farblose Nadeln und ein gelbes Pulver mit 57,5 Proc. Palladium, in welches sich beim Abdampfen in der Wärme die ganze Masse verwandelt. BERZELIUS. — Das Salz löst sich leicht, mit dunkelrother Farbe in Wasser, nicht in Weingeist. WOLLASTON. Es löst sich in Weingeist von 0,84 spec. Gew., sehr wenig in absolutem, welcher es aus der heiß gesättigten Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen fällt. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
2 KCl	149,2	45,70	45,89
Pd	106,3	32,56	32,69
2 Cl	71	21,74	21,42
$2KCl,PdCl^2$	326,5	100,00	100,00

F. *Kaliumpalladiumchlorid.* — Man löst Salz E in Salpetersalzsäure und dampft vorsichtig ab, BERZELIUS, oder versetzt die Lösung mit Chlorkalium, FISCHER; oder man sättigt die heiße, conc. Lösung von E mit Chlor, CROFT (*Chem. News* 16, 53; *J. B.* 1867, 331), oder man fällt mit Chlor gesättigte Palladiumchlorürlösung mit conc. wässrigem Chlorkalium und wäscht den krystallischen Niederschlag mit kaltem Wasser. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 247; *J. B.* 1870, 393). — Zinnoberrothe, in größeren Exemplaren braunrothe Reguläroktaeder, BERZELIUS, mit untergeordneten Würfelflächen. Spec. Gew. 2,738. TOPSÖE. — Wird bei mäßigem Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth. CROFT. — Wird beim Erhitzen unter Schmelzen und Entwicklung von Chlor zu E reducirt, ebenso durch wässriges Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff. Beim Glühen im Wasserstoffstrome bleiben Metall und Chlorkalium. Wird durch Kochen mit Weingeist, welcher in der Kälte ohne Wirkung ist, unter Entwicklung ätherischer Dämpfe zersetzt. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Chlor und läßt Oxydhydrat fallen, während die Flüssigkeit freie Salzsäure hält; bei längerem Kochen wird es völlig zu E reducirt. — Aber in einer verschlossenen Flasche löst es sich in kochendem Wasser mit dunkler Farbe und schießt beim Erkalten unverändert an, unter blasserer Färbung der Flüssigkeit, welche dann noch Kaliumpalladiumchlorür neben freiem Chlor hält. In kaltem Wasser löst es sich schwierig, mit gelber Farbe; diese Lösung hält zum geringen Theil das unzersetzte Salz, zum größern E und freies Chlor. Löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung und bleibt beim Verdampfen unverändert zurück. Löst sich nicht in Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Kochsalz hält, und auch nicht in Weingeist. BERZELIUS.

			Topsöe.
2 KCl	149,2	37,54	
Pd	106,3	26,74	26,62
4 Cl	142	35,72	
2KCl,PdCl[4]	397,5	100,00	

G. *Kaliumpalladiumfluorür.* — Fällt beim Vermischen des salpeters. Palladiumoxyduls mit Fluorkalium nieder. Hellgelb, schwer in Wasser löslich. Berzelius.

H. *Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali.* — Aus salpeters. Palladiumoxydul fällt conc. salpetrigs. Kali ein weißes Pulver, beim Einengen verdünnter Lösungen erscheinen dreierlei Krystalle, luftbeständige, gelbe triklinische Tafeln mit mehreren Randflächen, wahrscheinlich mit a identisch; verwitternde Prismen von $61^1/_2{}^0$ mit mehreren schiefen Flächen und augitartigen Zuspitzungen, wahrscheinlich mit b einerlei; einmal wurden auch rothe, sechsseitige Prismen (nicht von 60^0) mit mehreren Endflächen erhalten. Fischer (*Pogg.* 74, 115). S. auch Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 34, 346).

— a. *Wasserfreies.* — Aus den gemischten Lösungen von E und salpetrigs. Kali in der Wärme. — Klare gelbe Prismen, die neben kohlens. Kali im Vacuum oder bei 100^0 nicht an Gewicht verlieren. Lang. — b. *Gewässertes.* — Die wässrige Lösung von a scheidet bei gewöhnlicher Temp. gelbe verwitternde Tafeln ab, die alles Wasser neben kohlens. Kali im Vacuum verlieren. — Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen in der Kälte langsam unter Bildung einer braunen Lösung, schneller in der Wärme. — Kali fällt nicht und verdunkelt in der Wärme die Lösung. Kohlens. Kali oder Natron fällen erst bei langem Kochen schwarzbraun, kohlens. Ammoniak entfärbt, fällt aber selbst beim Kochen nicht; auch Ammoniak entfärbt, jedoch färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb und erzeugt eine gelbe, vom ursprünglichen Salz verschiedene Fällung. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium färben die Lösung tief roth, ohne sie auch in der Wärme zu fällen. Quecksilbercyanid verändert selbst die conc. Lösung anfangs nicht; die Mischung wird nach einigen Stunden opalisirend und schließlich zur Gallerte. Salpeters. Harnstoff bewirkt schon in der Kälte eine lebhafte Gasentwicklung; die dunkelgelb werdende Flüssigkeit scheidet nichts ab (Unterschied vom Platin). Lang (*Om några nya Platinaoxidulföreningar*, Upsala 1861, 53).

a. Bei 100°.			Lang.
K^2O	94,2	25,56	25,62
PdO	122,3	33,19	32,93
2 N^2O^3	152	41,25	
2K.O.NO,Pd.O^2.$(NO)^2$	368,5	100,00	

b. Zwischen Papier gepreßt.			Lang.
K^2O	94,2	23,23	24,48
PdO	122,3	30,29	30,15
2 N^2O^3	152	37,58	
2 H^2O	36	8,90	8,69
2K.O.NO,Pd.O^2.$(NO)^2$,2H^2O	404,5	100,00	

Palladium und Natrium.

A. *Schwefelpalladiumnatrium.* — Schmelzt man 1 Th. gelbes Palladosammoniumchlorid (oder $^1/_2$ Th. Palladiumsulfür) mit 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel 10 Minuten lang über dem Gebläse bei heller Rothgluth zusammen, so zeigen sich in der erkalteten Schmelze dünne braune Nadeln. Da sie in Wasser löslich sind, so entzieht man der Schmelze das Mehrfachschwefelnatrium durch absoluten Weingeist

und erhält so ein nicht weiter trennbares Gemenge von A und schwefels. Natron, zwischen Papier zu pressen und im Wasserstoff bei gelinder Wärme zu trocknen. — Dünne, z. Th. etwas platte, braune oder oberflächlich röthlich bleigraue, schwach metallglänzende Nadeln, in ganz dünner Schicht rothbraun durchscheinend und von gelbbraunem Strich. — Träge, mit tiefrothbrauner Farbe in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung scheidet durch Oxydation des Schwefelnatriums schnell Schwefelpalladium ab. Verdünnte Salzsäure fällt Palladiumsulfid. Silbersalpeter fällt das dem Natriumsalz entsprechende Silbersalz (III, 1254). SCHNEIDER (*Pogg.* 141, 520; *J. B.* 1870, 232).

			SCHNEIDER.
2 Na	46	18,53	18,53
Pd	106,3	42,81	43,69
3 S	96	38,66	37,77
Na^2S,PdS^2	248,3	100,00	99,99

SCHNEIDER's Analyse ist nach Abzug von 74,56 Proc. schwefels. Natron berechnet.

B. *Schwefligsaures Palladiumoxydul-Natron.* — Wässriges Palladiumchlorür färbt sich auf Zusatz von schwefliger Säure hellgelb und scheidet dann beim Eintropfen von Natron einen weißen, allmählich krystallisch werdenden Niederschlag aus. — Nach dem Trocknen hellgelb; wird in der Wärme gelb und schwärzt sich unter Wasserverlust und Zersetzung. — Löst sich in kochendem Wasser, ohne beim Erkalten wieder zu erscheinen. Auch überschüssiges Natron und überschüssige schweflige Säure lösen. WÖHLER u. FRERICHS (*Ann. Pharm.* 174, 199).

			FRERICHS (Mittel).
PdO	122,3	20,37	20,80
3 Na^2O	186	30,99	30,49
4 SO^2	256	42,64	42,35
2 H^2O	36	6,00	
$Pd.O^2.SO,3Na^2.O^2.SO,2H^2O$	600,3	100,00	

C. *Natriumpalladiumchlorür.* — Roth, zerfließlich, in Weingeist löslich. WOLLASTON.

D. *Natriumpalladiumfluorür.* — Wie das Kaliumsalz.

Palladium und Barium.

A. *Palladiumbarium.* — Vor dem Knallgasgebläse vereinigt. Silberweiß; überzieht sich in 24 Stunden mit Oxyd. CLARKE (*Gilb.* 62, 373).

B. *Bariumpalladiumbromür.* — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich. BONSDORFF.

C. *Bariumpalladiumchlorür.* — Man dampft die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums mit Chlorbarium zur Trockne ab, löst in Wasser und läßt an der Luft oder im Exsiccator verdunsten. — Braune ausgewitterte Strahlen und Dendriten, luftbeständig, leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. BONSDORFF.

Palladium und Calcium.

A. *Palladiumoxydul-Kalk?* — Palladiumchlorür, im Dunkeln mit Kalkwasser übersättigt und filtrirt, giebt im Sonnenlichte einen Niederschlag, welcher Kalk hält. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

B. *Calciumpalladiumchlorür.* — Hellbraune, zerfließliche, auch in Weingeist lösliche Säulen. BONSDORFF.

Palladium und Magnesium.

A. *Magnesiumpalladiumchlorür.* — Braune Nadeln, in feuchterer Luft zerfließend, auch in Weingeist löslich. BONSDORFF.

B. *Magnesiumpalladiumchlorid.* — Man sättigt Palladiumchlorür mit Chlor, fügt Chlormagnesium hinzu und läßt neben Vitriolöl verdunsten unter öfterem Sättigen der verdampfenden Flüssigkeit mit Chlor. — Kermesinrothe, zerfließliche Krystalle des rhomboedrischen Systems. Combinationen eines Rhomboeders R mit Endkanten von 127° und dem Prisma zweiter Ordnung $\infty P2$. Spec. Gew. 2,124. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Sælsk. Forh.* 1869, 248).

			TOPSÖE.
Mg	24	5,32	5,57
Pd	106,3	23,55	23,03
6 Cl	213	47,20	
6 H^2O	108	23,93	
$MgCl^2,PdCl^4,6H^2O$	451,3	100,00	

Palladium und Beryllium.

A. *Berylliumpalladiumchlorür.* — Die gemischten conc. Lösungen setzen neben Vitriolöl bald reichliche tiefbraune, stufenförmig verwachsene Tafeln ab, die häufig Mutterlauge einschließen, sehr hygroskopisch sind und an trockner Luft allmählich verwittern. Sie verlieren im Luftbade [bei welcher Temp.?] alles Wasser, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und zerfließen in Aether. WELKOW (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 803).

			WELKOW.
Be	9,4	2,57	2,24
Pd	106,3	29,07	29,20
4 Cl	142	38,83	38,54
6 H^2O	108	29,53	29,99
$BeCl^2,PdCl^2,6H^2O$	365,7	100,00	99,97

B. *Berylliumpalladiumchlorid.* — Bei halbjährigem Stehen der gemischten Lösungen neben Vitriolöl erscheinen dunkelrothbraune, tetragonale Täfelchen, die bei mäßiger Dicke undurchsichtig und noch hygroskopischer sind, als das entsprechende Platinsalz (III, 1184). — Verliert bei 130° alles Wasser. WELKOW (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 38).

			WELKOW (Mittel).
Be	9,4	1,99	1,75
Pd	106,3	22,49	22,30
6 Cl	213	45,06	44,63
8 H^2O	144	30,46	30,70
$BeCl^2,PdCl^4,8H^2O$	472,7	100,00	99,38

Palladium und Aluminium.

Aluminiumpalladiumchlorür. — Die Lösung von Aluminium in Salzsäure, mit wässrigem Palladiumchlorür gemischt, liefert neben Vitriolöl tiefbraune Säulen des monoklinischen Systems. Unter Annahme der Flächenzeichen $\infty P\grave{\infty}$ (b), $\infty P\grave{2}$ (l), $P\bar{\infty}$ (d), $^3/_2\bar{P}^3/_2$ (w), des Parameterverhältnisses b : c : a = 1 : 1,80 : 0,505 und C = 91° sind folgende Winkel berechnet: d : 0P = 117°35';

l : l vorn = 84°, seitlich = 96°; b : w = 102°40'; l : w unten = 103°7'; b : l = 138°. Die Krystalle unvollkommen ausgebildet, daher die Messungen nur auf 1° genau. Möglicherweise triklinisch. SCHRAUF (bei WELKOW). In trockner Luft beständig, in gewöhnlicher hygroskopisch. Verliert bei 140° 29,74 Proc. Wasser (16 At. = 29,32); der Rest entweicht erst bei einer Temp., bei welcher das Salz zersetzt wird. — In Wasser und Weingeist leicht löslich, in absolutem Aether zerfließend. A. WELKOW (*Deutsche Ges. Ber.* 7, 804).

			WELKOW.
2 Al	54,8	5,57	5,83
2 Pd	212,6	21,64	21,14
10 Cl	355	36,14	35,82
20 H^2O	360	36,65	36,94
$Al^2Cl^6,2PdCl^2,20H^2O$	982,4	100,00	99,73

Palladium und Silicium.

Fluorsiliciumpalladodiammonium. — Fluorsiliciumwasserstoff erzeugt in der Lösung eines Palladodiammoniumsalzes bald farblose, ziemlich große, perlglänzende Krystallschuppen, in Weingeist nicht, in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht löslich, daraus beim Erkalten in großen Blättern anschießend. — Wird bei 160° gelb und zersetzt sich in höherer Temp., Palladium in Pseudomorphosen hinterlassend. — Ueberschüssiger Fluorsiliciumwasserstoff erzeugt selbst in der Wärme weder einen Niederschlag noch Färbung; kalte Salzsäure bewirkt erst nach längerer Zeit gelbe Färbung und Fällung von Palladosammoniumchlorid, heiße sogleich. H. MÜLLER.

Palladium und Mangan.

A. *Manganpalladiumbromür.* — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit derselben Farbe löslich. BONSDORFF.

B. *Manganpalladiumchlorür.* — Braunschwarze luftbeständige Würfel oder ihnen nahe kommende Rhomboeder, in Wasser und Weingeist löslich. BONSDORFF.

C. *Manganpalladiumchlorid.* — Die Lösung von B liefert selbst bei öfterem Sättigen mit Chlor stets ein Gemenge von C und B. Doch deutet die Krystallform von C auf eine mit dem Magnesiumsalz analoge Zusammensetzung. TOPSÖE.

Palladium und Arsen.

A. *Arsenpalladium.* — Die Verbindung entsteht unter Feuerentwicklung. FISCHER. — Schmelzbar, spröde. CHENEVIX.

B. *Arsensaures Palladiumoxydul?* — Neutrales salpeters. Palladiumoxydul giebt mit arsens. Alkalien einen hellgelben Niederschlag. BERZELIUS.

Palladium und Antimon.

Palladiumantimon. — Die beiden Metalle vereinigen sich unter Feuerentwicklung zu einem spröden Gemisch. FISCHER.

Palladium und Wismuth.

Palladiumwismuth. — Zu gleichen Theilen verbunden: Grau, spröde, fast so hart, wie Stahl, von 12,587 spec. Gew. CHENEVIX. Absorbirt keinen Wasserstoff. GRAHAM.

Palladium und Zink.

A. *Palladiumzink.* — Die beiden Metalle geben unter Feuerentwicklung ein sprödes Gemisch. FISCHER. — Palladium löst sich in Zink, vereinigt sich aber nicht damit. Salzsäure zieht aus der Legirung alles Zink. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 414; *J. B.* 1859, 237).

B. *Zinkpalladiumbromür.* — Dunkelbraun, mit derselben Farbe in Wasser löslich. BONSDORFF.

C. *Zinkpalladiumchlorür.* — Sehr zerfließliche, kastanienbraune, strahlig vereinigte Nadeln. BONSDORFF.

D. *Zinkpalladiumchlorid.* — Wie das Magnesiumsalz. — Schön hochrothe, etwas zerfließliche Combinationen des rhomboedrischen Systems. Umschlossen von R mit Endkanten von 127°10′ und dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2. Spec. Gew. 2,359. TOPSÖE (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 248).

			TOPSÖE.
Zn	65	13,20	13,23
Pd	106,3	21,59	21,63
6 Cl	213	43,27	
6 H^2O	108	21,94	
$ZnCl^2,PdCl^4,6H^2O$	492,3	100,00	

Palladium und Kadmium.

Kadmiumpalladiumchlorür. — Luftbeständige hellbraune feine Nadeln. BONSDORFF.

Palladium und Zinn.

Palladiumzinn. — Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. FISCHER. — Sie ist bei gleichen Theilen grauweiß, weicher als Stabeisen, sehr spröde, von feinkörnigem Bruche und 8,175 spec. Gew. CHENEVIX. — Pd^3Sn^2. — Man schmelzt 1 Th. Palladium mit 6 Th. Zinn zusammen, erhitzt zum Rothglühen, läßt erkalten und zieht überschüssiges Zinn durch Salzsäure aus, wobei feine, glänzende Krystallblätter bleiben. DEVILLE u. DEBRAY.

			DEVILLE u. DEBRAY.
3 Pd	318,9	57,47	57,4
2 Sn	236	42,53	42,6
Pd^3Sn^2	554,9	100,00	100,0

Palladium und Blei.

Palladiumblei. — Bei der Verbindung zeigt sich Feuer. FISCHER. — Grau, sehr hart und spröde, von feinkörnigem Bruche und 12,0 spec. Gewicht. CHENEVIX. — Pb^3Pd. — Gleiche Theile Palladium und Blei lassen sich leicht unter lebhafter Feuererscheinung zusammenschmelzen, zu einer krystallischen grauweißen spröden Legirung, durch Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure (vergl. Platinblei, (III, 1200), bis auch Palladium in Lösung geht, von überschüssigem Blei zu befreien. — Stahlgraues Krystallpulver, schwer schmelzbar, von 11,255 spec. Gewicht. — Nimmt als —Pol keinen Wasserstoff auf. BAUER (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 451; *J. B.* 1871, 317).

				Stingl (Mittel).
3 Pd	318,9	60,64		60,61
Pb	207	39,36		39,48
Pd^3Pb	525,9	100,00		100,09

Stingl (bei Bauer).

Palladium und Eisen.

A. *Palladiumeisen.* — Spröde.

B. *Kohlenstoff-Palladium-Eisen.* — 1 Th. Palladium giebt mit 100 Th. Stahl einen Stahl, der für solche Instrumente paßt, die auf der Schneide vollkommen glatt sein müssen. Faraday u. Stodart.

Palladium und Kobalt.

Kobaltchlorid-Ammoniak mit Palladiumchlorür. a. *Purpureosalz.* — Aus heißer angesäuerter Purpureokobaltchloridlösung (III, 481) fällt überschüssiges Palladiumchlorür alles Kobalt als anfangs sehr voluminösen Niederschlag von seidenglänzenden, äußerst dünnen, gelben bis gelbbraunen, rectangulären rhombischen Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich, daraus auch bei sehr langsamem Erkalten nicht in größeren Krystallen anschießend. — Färbt sich beim Erhitzen braun, schmilzt, entwickelt Salmiak und läßt einen schwarzen Rückstand. Carstanjen (*De connubiis ammoniaco-cobalticis*, Berlin 1861, 17). — b. $[12NH^3, Co^2].Co^6,3PdCl^2$. *Luteosalz.* — Schöne orangegelbe Krystallkörner, leicht löslich in schwacher Salzsäure. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 37, 58).

	a.			Carstanjen (Mittel).	
10 NH^3	170	19,86		19,85	
2 Co	118	13,78	38,67	13,58	38,48
2 Pd	212,6	24,89		25,63	
10 Cl	355	41,47		41,27	
$[10NH^3,Co^2].Cl^6,2PdCl^2$	855,6	100,00		100,33	

Palladium und Nickel.

A. *Palladiumnickel.* — Vor dem Knallgasgebläse vereinigt. — Ungemein glänzend, sehr dehnbar. Clarke (*Gilb.* 62, 359). — Die Legirung aus gleichen Theilen Palladium und Nickel hat das spec. Gew. 11,22 und absorbirt als —Pol nur 69,67 Vol. Wasserstoff. Graham (*Compt. rend.* 68, 1511; *J. B.* 1868, 144).

B. *Nickelpalladiumchlorür.* — Grünbraune Rhomboeder, oder vielleicht sehr schwach geschobene Säulen; in trockner Luft beständig. Bonsdorff.

C. *Nickelpalladiumchlorid.* $NiCl^2, PdCl^4, 6H^2O$. — Wie das Magnesiumsalz. — Bräunlichrothe, äußerst zerfließliche Krystalle des rhomboedrischen Systems. Combinationen von R, mit Endkanten von 127°14′ und dem Prisma zweiter Ordnung ∞P2. Spec. Gew. 2,353. Hält 21,36 Proc. Palladium (Rechn. 21,86). Topsöe (*Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.* 1869, 248).

Palladium und Kupfer.

Palladiumkupfer. — Die Verbindung erfolgt ohne Feuerentwicklung. Fischer. — Die Legirung von 6 Th. Kupfer mit 1 Th. Palladium ist dehnbar und absorbirt keinen Wasserstoff. Graham. — 4 Th. Kupfer geben mit 1 Th. Palladium ein weißes

dactiles Gemisch. Cock. — Gleiche Theile geben ein gelbgraues, sprödes Gemisch, härter als Stabeisen, von 10,392 spec. Gewicht. Chenevix. — Gleiche Maße liefern vor dem Knallgasgebläse ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall. Clarke.

Palladium und Quecksilber.

Palladiumamalgam. — Durch Zersetzung eines wässrigen Palladiumsalzes mit überschüssigem Quecksilber, welches man damit längere Zeit bewegt, erhält man ein weiches Amalgam. Wollaston. — Waltet das Palladiumsalz vor, so erscheint das Amalgam als graues Pulver, welches 2 At. Palladium auf 1 At. Quecksilber enthält, und sein Quecksilber erst beim Weißglühen verliert. Berzelius.

Palladium und Silber.

A. *Palladiumsilber.* — Bei der Verbindung zeigt sich kein Feuer. Fischer. — Zu gleichen Theilen: Grau, härter als Silber, weicher als Eisen, von 11,29 spec. Gew. Chenevix. — Das Gemisch von 5 Th. Palladium auf 4 Th. Silber absorbirt bei dunkler Rothgluth 20,5 Vol. Wasserstoff, Graham (*Phil. Mag.* [4] 32, 503; *J. B.* 1866, 49); das von 66 Th. Palladium und 34 Th. Silber hat das spec. Gew. 11,45, absorbirt als —Pol 411,37 Vol. Wasserstoff und zeigt dabei eine cubische Ausdehnung von 4,97 Proc. Graham (*Compt. rend.* 68, 1511; *J. B.* 1868, 144).

B. *Schwefelpalladiumsilber.* — Man trägt das nach (III, 1249) erhaltene, mit Weingeist völlig erschöpfte Gemenge von Schwefelpalladiumnatrium und schwefels. Natron schnell und unter Umrühren in eine Lösung von Silbersalpeter in 90-procentigem Weingeist, wobei es sofort dunkelschwarzbraun wird. Die Flüssigkeit wird jetzt mit Wasser versetzt, bis der Weingeistgehalt etwa 10 Proc. beträgt, dann wird das Krystallpulver einige Zeit mit einer verdünnten wässrigen Silbersalpeterlösung behandelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Schneider (*Pogg.* 141, 524).

			Schneider (Mittel).
2 Ag	216	51,61	51,79
Pd	106,3	25,44	25,22
3 S	96	22,95	22,62
Ag^2S,PdS^2	418,3	100,00	99,63

C. *Salpetrigsaures Silber-Palladiumoxydul.* — Salpeters. Silberoxyd fällt aus conc. wässrigem salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali (III, 1249) ein gelbes krystallisches Salz, ohne Schwierigkeit in heißem Wasser löslich, daraus bei langsamem Erkalten in dunkelgelben gestreiften Prismen anschießend. Lang.

			Lang.
Ag^2O	232	45,82	45,62
PdO	122,3	24,16	24,23
2 N^2O^3	152	30,02	
$2Ag.O.NO,Pd.O^2.(NO)^2$	506,3	100,00	

Palladium und Gold.

A. *Goldpalladium.* — Beide Metalle verbinden sich ohne Feuerentwicklung. Fischer. — a. Die aus 75,21 Proc. Palladium und 24,79 Proc. Gold bestehende Legirung hat 13,1 spec. Gew., absorbirt als —Pol 464,2 Vol. Wasserstoff und dehnt

sich dabei um 5,84 Proc. aus. GRAHAM. — b. 1 Th. Palladium auf 1 Th. Gold: Grau, so hart wie Stabeisen, weniger ductil, als die Metalle für sich, von grobkörnigem Bruche und 11,079 spec. Gewicht. CHENEVIX. — c. 1 Th. Palladium auf 4 Th. Gold: Weiß, hart, ductil. COCK. — d. 1 Th. Palladium auf 6 Th. Gold: Fast weiß. WOLLASTON.

B. *Gold-Palladium-Silber.* — Das *Oro pudre* (faule Gold) aus der Capit. Porpez in Südamerika besteht aus vielkantigen Goldkörnern, von unreiner Goldfarbe, vor dem Löthrohr schmelzbar, ohne dabei den Borax zu färben, und nach dem Erkalten geschmeidig. BERZELIUS (*Pogg.* 35, 514) fand darin: 4,47 Proc. Ag, 9,85 Pd, 85,98 Au.

Palladium und Platin.

Platinpalladium. — a. Die Legirung aus 76,03 Proc. Palladium und 23,97 Proc. Platin zeigt 12,64 spec Gew., absorbirt als —Pol 702 Vol. Wasserstoff und dehnt sich dabei um 8,423 Proc. aus. GRAHAM. — b. Gleiche Theile beider Metalle vereinigen sich etwas über dem Schmelzpuncte des Palladiums zu einer grauen Legirung von der Härte des Stabeisens und 15,141 spec. Gew., weniger ductil als Goldpalladium. CHENEVIX. — c. Aus einer Lösung, die gleichzeitig Platin und Palladium hält, scheidet Wasserstoff die beiden Metalle theils gemengt, theils, wie es scheint, mit einander verbunden. BRUNNER (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 125).

SIEBEN UND VIERZIGSTES KAPITEL.

RHODIUM.

Außer den (III, 1052) erwähnten Abhandlungen:

WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1804, 419; *A. Gehl.* 5, 175.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 88, 167; *Schw.* 12, 265.
BERZELIUS. *Ann. Phil.* 3, 252; *Schw.* 22, 317. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 25; *Pogg.* 13, 437.
BUNSEN. *Ann. Pharm.* 146, 265; *J. B.* 1868, 280.

Geschichte. Von WOLLASTON 1804 entdeckt; von BERZELIUS und CLAUS am Genauesten erforscht.

Vorkommen. Im Platinerz. S. die III, 1054 f. aufgeführten Analysen. — Als Rhodiumgold.

Darstellung. — a. Aus den bei Darstellung von Platin nach III, 1056 (1) durch Eisen oder Zink abgeschiedenen, Iridium und Rhodium, aber nur wenig Platin und Palladium haltenden Rückständen. — 1. Man glüht, wäscht mit Wasser, löst in Salpetersalzsäure, versetzt die Lösung mit Kochsalz und dampft ab. Der Rückstand, welcher Natriumrhodiumchlorid, wenig Natriumplatinchlorid und Natriumiridiumsesquichlorid nebst Kupfer- und Eisenchlorid hält, wird durch Reiben und Schütteln mit 84-proc. Weingeist von den 4 letzten Salzen befreit, worauf das rückständige Natriumrhodiumchlorid entweder in Wasser gelöst und mit Zink gefällt, oder geglüht und mit Wasser ausgezogen wird. WOLLASTON. Da jedoch das Natriumiridiumsesquichlorid, welches sich beim Abdampfen von Natriumiridiumchlorid stets

bildet, ebenso unlöslich in Weingeist ist, wie das Rhodiumsalz, so fällt das Rhodium iridiumhaltig aus; auch vermittelt eine gewisse Menge der anderen Platinmetalle die Löslichkeit des Rhodiumsalzes in Weingeist und vermindert somit die Rhodiumausbeute. CLAUS (*Beitr.* 62). — 2. Man dampft das nach III, 1220 (2) erhaltene Filtrat von fleischrothem Palladiumchlorür-Ammoniak so weit ab, daß es beim Erkalten zu Ammoniumpalladiumchlorür und Ammoniumrhodiumchlorid krystallisch gesteht, gießt die, wesentlich Kupfer- und Eisenchlorid haltende Mutterlauge ab und zieht die gepulverten Krystalle wiederholt mit Weingeist von 36° B. aus, bis dieser sich nicht mehr gelbgrün färbt. Das hierbei zurückbleibende Ammoniumrhodiumchlorid wird in reinem oder schwach salzsaurem Wasser gelöst, wo etwas Platinsalmiak bleibt, zur Trockne verdampft und geglüht. VAUQUELIN. — 3. Hat man das Palladium als Palladiumcyanür gefällt (III, 1219), so verdampft man das Filtrat nebst dem Waschwasser zur Verjagung der Blausäure mit Salzsäure zur Trockne. Aus dem gepulverten Rückstande erhält man nach (1) [iridiumhaltiges] Natriumrhodiumchlorid. Oder man glüht den Rückstand mit 1,5 Th. kohlens. Kali, zieht durch Wasser die Kalisalze, durch Salzsäure das Kupferoxyd aus, schmelzt den Rest mit 5 Th. halbgesättigt-schwefels. Kali, bis Neigung zum Erstarren eintritt, kocht mit Wasser aus und wiederholt dieses Verfahren, so lange sich das Kalisalz beim Schmelzen noch färbt. Die so erhaltenen sauren Rhodiumlösungen, mit überschüssigem kohlens. Kali abgedampft und geglüht, lassen nach dem Waschen mit Wasser Rhodiumoxyd, welches für sich heftig, oder im Wasserstoff gelinde geglüht, reines Metall liefert. BERZELIUS. Vergl. schwefels. Rhodiumoxyd-Kali (III, 1273).

b. Aus den durch Eisen gefällten Rückständen der Petersburger Münze (III, 1057). — Die Rückstände halten (außer Kieselsäure, Thonerde, Gyps und Eisen, welche fast 2/3 des Ganzen betragen) in der Reihe nach abnehmender Menge: Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure und Titansäure. Osmium ist nicht vorhanden. CLAUS. — 1. Man digerirt mit verdünnter Salpetersäure, wobei Gyps, Eisen, Thonerde, Kupfer und etwas Palladium (welch' letzteres durch Eisen im unreinen Zustande gefällt werden kann) in Lösung gehen, kocht in einem eisernen Kessel mit 0,5 Kalihydrat und 5 k Wasser auf 1 k Rückstand, wobei der Gyps zerlegt und viel Thonerde und Kieselsäure gelöst werden, zieht nochmals mit verdünnter Säure aus, trocknet den Rückstand gut, vermischt ihn mit 1 Th. Kochsalz und behandelt dieses Gemenge in einem Porcellanrohr (von 2,5 cm lichter Weite, 0,5 m Länge) bei schwacher Glühhitze mit Chlor. Man löst in Wasser, engt die Lösung in Porcellanschalen ein, um das meiste Kochsalz auskrystallisiren zu lassen, erhitzt die Mutterlauge mit Salpetersäure, um das Iridium in Chlorid überzuführen (da Iridiumsesquichlorid sich nicht vom analogen Rhodiumchlorid trennen läßt), und vermischt mit conc. Salmiaklösung (auf 1 k des aufgeschlossenen Rückstandes 0,5 Salmiak), wobei fast alles Iridium sogleich als Ammoniumiridiumchlorid herausfällt, während das Ammoniumrhodiumchlorid mit dunkelrosenrother Farbe gelöst bleibt. Nach einigem Abdampfen und Stehenlassen, um noch weitere Abscheidung von Iridiumsalz zu erzielen, überläßt man die Flüssigkeit an einem warmen Orte dem freiwilligen Verdunsten. Hierbei krystallisirt allmählich alles Rhodiumsalz, während die Mutterlauge Eisen- und Kupferchlorid nebst Ammoniumpalladiumchlorür hält. CLAUS. Palladium kann mit dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Hierüber, so wie über Gewinnung der letzten Spuren von Platinmetallen s. CLAUS (*Beitr.* 8). Hierbei wird demnach die Unlöslichkeit des Ammoniumiridiumchlorids und die Löslichkeit des Ammoniumrhodiumchlorids in wässrigem Salmiak zur Trennung der beiden Metalle benutzt, doch verwirft BUNSEN (*Ann. Pharm.* 146, 266) diese Methode, weil nach Ihm Kaliumiridium-

chlorid von einer mit Rhodiumsalz gesättigten Salmiaklösung in reichlicher Menge aufgenommen wird. Vergl. auch GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 343). — 2. Man schmelzt die Rückstände mit 1 Th. Blei und 2 Th. Bleiglätte, rührt nach dem Rothglühen des Tiegels um und läßt langsam erkalten. Es entsteht ein Bleiregulus, welcher alle Metalle enthält, die weniger leicht als Blei oxydirbar sind, und welcher an ein Gemisch von gleichen Th. Salpetersäure und Wasser das Blei, Kupfer und Palladium abgiebt. Das rückständige Metallpulver wird aufs Innigste mit 5 Th. Bariumhyperoxyd vermischt, im Thontiegel 2 Stunden rothgeglüht, mit Wasser ausgezogen und mit Salpetersalzsäure gekocht, welche viel Osmiumsäure austreibt, die verdichtet werden kann. Diese Rückstände waren somit von den von CLAUS bearbeiteten verschieden. — Man fällt aus den geruchlosen Flüssigkeiten den Baryt durch Schwefelsäure, bringt das mit Salpetersäure etwas eingeengte Filtrat mit viel überschüssigem Salmiak bei 100° zur Trockne, entzieht dem Rückstande durch Auswaschen mit conc. Salmiaklösung, so lange sich diese noch rosa färbt, alles Rhodium, verdampft den Auszug zur Zersetzung des Salmiaks mit sehr viel Salpetersäure, befeuchtet mit Schwefelammonium, vermischt mit 3 bis 4 Theilen Schwefel und erhitzt in einem Porcellantiegel zum heftigen Rothglühen. Hierbei wird der Porcellantiegel in einen Thontiegel gesetzt und die Zwischenräume mit einem Gemenge von Kohle und Thon („*brasque*“ ?) ausgefüllt. — Nach langem Auskochen der geglühten und erkalteten Masse mit Salpetersalzsäure, dann mit conc. Schwefelsäure bleibt im Tiegel fast reines Rhodium, welches jedoch nicht völlig dehnbar ist. Es wird im sorgfältig bedeckten Tiegel mit 3 bis 4 Th. Zink zusammengeschmolzen, wo die Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung erfolgt und eine Legirung erhalten wird, welche an conc. Salzsäure das überschüssige Zink abgiebt, so daß Rhodiumzink, $RhZn^2$, ungelöst bleibt. Man löst dieses in Salpetersalzsäure, versetzt die Lösung bis zum fast völligen Wiederauflösen des Niederschlages mit Ammoniak, reinigt das sich nach einigem Einengen abscheidende Rhodiumchlorid-Ammoniak (III, 1270) durch mehrmaliges Umkrystallisiren und glüht es im Kohlentiegel mit etwas Schwefel heftig. Das jetzt fast reine Rhodium wird im Platinschmelzofen geschmolzen und dadurch von Silicium und den letzten Spuren Osmium befreit. DEVILLE u. DEBRAY. Nach CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 4, 477) ist zwar DEVILLE u. DEBRAY's vorläufige Reinigung der Rückstände der Seinigen (1) bei weitem vorzuziehen, aber das Aufschließen mit Bariumhyperoxyd verfehlt, weil das so gebildete Rhodiumoxyd in Säure ganz unlöslich ist. Wenn daher DEVILLE u. DEBRAY überhaupt einen Antheil des Rhodiums gelöst erhielten, so geschah dies nur unter Mitwirkung gleichzeitig vorhandenen Iridiums. Nach CLAUS sollen daher die Rückstände von der Behandlung der Bleilegirung mit Salpetersäure durch schwaches Glühen in großen Porcellanröhren mit Kochsalz im feuchten Chlorstrome aufgeschlossen werden, auch soll das Iridium vom Rhodium nicht durch Ausziehen der eingetrockneten Lösung mit wässrigem Salmiak, sondern durch fractionirte Fällung mit Salmiakpulver getrennt werden, weil das Ammoniumrhodiumchlorid durch Trocknen bedeutend schwerer löslich in Salmiak wird und auch dem Iridiumsalz stärker anhaftet. — 3. Bei Darstellung von Palladium nach (III, 1220, 3, unten) erhält man einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand, welcher Rhodium, Ruthenium und Iridium hält. Man trägt 0,4 k dieses zuvor mit etwas Salmiak schwach

geglühten Rückstandes in 3 bis 3,5 k Zink, welches man in einem 2 l fassenden hessischen Tiegel unter zeitweisem Zusatz von Salmiak zum Schmelzen erhitzt hat, und erhält 2 bis 3 Stunden die Temp. wenig über dem Schmelzpunct der sich bildenden Legirung, indem man, wenn die Schmelze zähflüssig zu werden droht, etwas trocknen Salmiak aufwirft. Hierbei löst der Salmiak durch Bildung von Ammoniak, Wasserstoff und basischem Chlorzink die auf dem schmelzenden Zink sich bildende Oxydschicht und bewirkt, daß das mit glänzend metallischer Oberfläche schmelzende Zink die Platinmetalle rasch auflöst, auch etwa vorhandene Oxyde oder Chloride dieser Metalle reducirt und löst. Der erkaltete Tiegelinhalt besteht aus drei Schichten, einer oberen, welche keine Platinmetalle hält und leicht abgelöst werden kann, einer mittleren, wenig betragenden, die in Chlorzinkschlacke eingebettet einige Brocken einer Legirung von Zink mit Platinmetallen hält, und aus dem unteren, oft schön krystallischen Regulus. Dieser wird, zugleich mit den aus der mittleren Schicht durch Zerkleinern und Schlämmen ausgesonderten Metalltheilen mit 0,5 k Zink unter Aufstreuen von Salmiak umgeschmolzen, in Wasser granulirt und mit roher rauchender Salzsäure erschöpft, wobei Eisen, Zink, Blei und Kupfer, diese letzteren beiden wegen gleichzeitiger Anwesenheit der Platinmetalle, bei genügend oft wiederholter Digestion mit Salzsäure fast ganz in Lösung gehen. Die Platinmetalle bleiben als schwarzes Pulver ungelöst, welches nach dem Trocknen bei mäßigem Erhitzen mit Feuererscheinung schwach explodirt und zwar ohne dabei Gase zu entwickeln, und welches außer kleinen Mengen anderer Platinmetalle, außer Spuren Blei, Kupfer, Eisen und Zink, hauptsächlich Rhodium und Iridium hält. Es wird mit 3 bis 4 Th. Chlorbarium innig zusammengerieben und mehrere Stunden bei schwacher Glühhitze einem lebhaften Strome trocknen Chlorgases ausgesetzt, wodurch es zu mehr als 90 Proc. aufgeschlossen wird. Man löst das Product in Wasser, beseitigt den alles Ruthenium haltenden unaufgeschlossenen Antheil, fällt aus der Lösung den Baryt durch nicht überschüssige Schwefelsäure und hierauf alle Platinmetalle durch mehrtägiges Einleiten von Wasserstoff in die auf 100° erwärmte Lösung, wobei sich zuerst das Platin und Palladium, dann das Rhodium und zuletzt das Iridium abscheidet. Man entzieht dem gefällten Metallgemenge das Platin und Palladium durch Königswasser, reducirt den ungelöst gebliebenen, aber bei dieser Behandlung theilweise oxydirten Antheil nahe unter der Glühhitze mit Wasserstoff und schließt ihn durch nochmalige Behandlung mit Chlorbarium und Chlor wieder auf. Nachdem aus den erzeugten Chlorverbindungen die letzten Spuren Platin und Palladium durch Kochen mit Natron und Fällen mit Chlorkalium und Jodkalium entfernt sind, engt man, behufs Trennung des Iridiums vom Rhodium, die braunrothe Flüssigkeit mit Salzsäure ein, filtrirt und überläßt in der Kälte mit viel überschüssigem halbgesättigt-schwefligs. Natron mehrere Tage der Ruhe, wobei sich unter allmählicher Entfärbung der Flüssigkeit das Rhodium als amorphes citrongelbes Natrondoppelsalz absetzt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser fast rein ist. Die Lösung scheidet bei 100° noch mehr des Salzes, aber gelblichweiß und iridiumhaltig, ab. Beim Ein-

dampfen auf ein kleines Volum setzt sie noch zwei Niederschläge ab, 1. weißlichgelbe Flocken, nur Iridium mit Spuren von Rhodium haltend, und 2. einen schweren krystallischen Niederschlag, durch Schlämmen zu trennen, der vielleicht ein neues Platinmetall hält. Die Mutterlauge hält nur Spuren von Platinmetallen. — Zur völligen Scheidung des Iridiums vom Rhodium werden die gelben Niederschläge in Antheilen in heiße conc. Schwefelsäure eingetragen und, nachdem die schweflige Säure entwichen ist, im Sandbade bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt. Beim Auskochen mit Wasser löst sich jetzt alles Iridium als schwefels. Salz mit tief chromgrüner Farbe, während das schwefels. Rhodiumoxyd, mit schwefels. Natron verbunden, als fleischrothes, schweres Pulver zurückbleibt, mit Wasser und Salpetersalzsäure auszukochen und durch Decantiren zu waschen. Vergl. III, 1273 u. 1275. Letzteres Salz liefert beim Glühen schwefels. Natron und reines Rhodium. Die ersten, durch schwefligs. Natron erhaltenen Niederschläge liefern sogleich sehr reines Rhodium, die späteren erzeugen ein etwas ins Bläuliche spielendes schwefels. Salz, das nicht völlig iridiumfrei ist, daher sie nach dem Glühen und Ausziehen mit Wasser nochmals mit Chlorbarium und Chlor aufgeschlossen und in der beschriebenen Weise gereinigt werden. Aus 1 k Platinrückstand wurden 33,2 g schwefelsaures Rhodiumoxydnatron erhälten. BUNSEN. Ueber die beim Behandeln mit Chlorbarium und Chlor, und über die bei der Reduction mit Wasserstoff von BUNSEN angewandten Vorrichtungen s. die Originalarbeit.

c. Aus Osmiumiridium und überhaupt aus den durch Behandeln der Platinerze mit Salpetersalzäure bleibenden Rückständen. S. Iridium.

Eigenschaften. Das metallische Rhodium besitzt etwa den Farbenton des Aluminiums und ist weniger blank und glänzend als Silber. Im ganz reinen Zustande streckbar und hämmerbar. Spec. Gew. des geschmolzenen Metalls: 12,1. Schmilzt vor dem Gas-Sauerstoffgebläse im Platinschmelzofen (III, 1062) schwieriger als Platin. Mit Hülfe desselben Feuers, in welchem 300 g Platin schmelzen, lassen sich in der gleichen Zeit 40 bis 50 g Rhodium schmelzen. Anscheinend nicht flüchtig. Oxydirt sich wie Palladium ganz oberflächlich und spratzt wie dieses. Das geschmolzene Metall zeigt sich häufig bläulich gefärbt. DEVILLE u. DEBRAY. — Spec. Gew. etwas über 11. WOLLASTON. Nach VAUQUELIN graues Pulver, auf der Kohle nicht durch Sauerstoff schmelzbar, jedoch etwas zusammensinternd, silberweiß und spröde werdend. Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 63) im Essenfeuer unvollkommen schmelzbar, nach CLOUD vor dem Knallgasgebläse zu stahlgrauem, hartem, sprödem Korn von 11,2 spec. Gew. schmelzend. Nach CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424) giebt Rhodiumoxyd oder -Chlorid vor dem Knallgasgebläse unter Verbrennung mit grünem Lichte und einiger Verflüchtigung ein silberfarbenes, ganz dehnbares Korn. — Das durch Ameisensäure (III, 1265) oder Weingeist [? vergl. III, 1264] abgeschiedene feinzertheilte Metall zersetzt unter Wärmeentwicklung beliebige Mengen Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure. Bei einer Temp., die kaum höher als die gewöhnliche ist, und bei Gegenwart von Alkalien zersetzt es Weingeist unter Bildung von Wasserstoff und Essigsäure. Diese Eigenschaft verliert der Rhodiummohr noch nicht bei einer Hitze, in der Glas zu erweichen anfängt. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 78, 1782).

Das Rhodium ist *2- und 4-werthig;* gewöhnlich tritt Rh^2 6-werthig auf. — Atomgewicht = 104,4. BERZELIUS (*Pogg.* 13, 435) fand in zwei Versuchen, wo Er Kaliumrhodiumchlorid durch Glühen in Wasserstoff reducirte, den

Rückstand und auch das ausgewaschene Rhodium wog, das Atomgewicht 104,34 und 103,71 (KCl = 74,594). Aus dem Chlorverlust und dem Gewicht des Rhodiums berechnet sich beim ersten Versuch das Atomgewicht zu 104,31, aus dem zweiten zu 104,19 (Cl = 35,457). — Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 158), welcher fast alle untersuchten Rhodiumverbindungen analysirte, nimmt Rh = 104,4 an. Aeltere Atomgewichtsbestimmungen sind von Berzelius (*Schw.* 22, 317) und Thomsen (*Das.* 47, 6) ausgeführt.

Verbindungen des Rhodiums.

Das reine oder das mit Gold oder Silber legirte metallische Rhodium löst sich kaum in Säuren, ist es mit Wismuth (Zink, Deville u. Debray) Blei, Kupfer oder Platin legirt, so wird es von Salpetersalzsäure aufgelöst. Wollaston. Ist im Rhodiumplatin der Rhodiumgehalt bedeutend, so bleibt stets viel Rhodium in Salpetersalzsäure ungelöst. H. Rose. Durch wiederholtes Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali (s. schwefels. Rhodiumoxyd-Kali, III, 1273), Berzelius, mit Phosphorsäure, Fischer, mit sauren phosphors. Salzen, H. Rose, kann es aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter wird es zwar oxydirt, Berzelius, aber das gebildete Rhodiumhyperoxyd, Claus, ist in Säuren unlöslich. Auch beim Glühen mit Bariumhyperoxyd wird es oxydirt. Deville u. Debray. — Von allen Platinmetallen wird das Rhodium am leichtesten durch Chlor angegriffen, H. Rose, und bei schwacher Glühhitze zu Chlorid. Claus. Beim schwachen Glühen des Metalls mit Chlornatrium, Chlorkalium (oder Chlorbarium, Bunsen) im Chlorstrome werden Rhodiumchloriddoppelsalze gebildet. Berzelius.

Rhodium und Sauerstoff.

A. *Rhodiumoxydul.* RhO. — 1. Man erhitzt Rhodiumoxydhydrat, $Rh^2.O^6.H^6$, im Platintiegel, wobei unter plötzlichem Erglühen ein graues wasserfreies, anscheinend metallisches Pulver zurückbleibt, ganz indifferent gegen Säuren. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 172; *J. B.* 1860, 207). — 2. Man schmelzt Rhodium mit Bleiglätte, Borax und Blei, cupellirt den Regulus bei Weißgluth und zieht das erzeugte Krystallpulver (s. III, 1059) mit Salpetersäure aus, wobei indeß 2,3 Proc. Bleioxyd beigemengt bleiben. Diese sind bei nachstehender Analyse in Abzug gebracht. — Wird durch Wasserstoff beim Erhitzen unter Lichtentwicklung reducirt. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 83).

			Claus.		Deville u. Debray.
Rh	104,4	86,71	86,59	86,72	86,9
O	16	13,29			
RhO	120,4	100,00			

Nach Berzelius nimmt das pulvrige Metall beim Rothglühen an der Luft durch Bildung von Oxydul schnell um 15,3 Proc. (Rechn. 15,33) an Gewicht zu, dann langsam bei fortgesetztem Glühen bis zu 18,07 Proc. (Rechn. für $3RhO,Rh^2O^3$ = 18,04). Beide so gebildete Oxyde sind schwarze Pulver, welche durch starkes Glühen reducirt, bei schwächerem wieder oxydirt werden. Das erstere reducirt sich, mit Zucker erhitzt, unter schwacher Verpuffung, oxydirt sich aber sogleich wieder, wenn man es

nicht schnell vom Feuer nimmt. — Nach CLAUS (*Beitr.* 65) erhält man durch Glühen des Metalls an der Luft nur Gemenge von Metall und Oxyd. Auch war bei der von BERZELIUS beobachteten Gewichtszunahme nach CLAUS wahrscheinlich ein Gehalt an Ruthenium mitwirkend.

B. $2RhO,Rh^2O^3$? — Durch Zersetzung des Chlorids $2RhCl^2,Rh^2Cl^6$ (III, 1268) mit kochendem Kali erhält man ein gallertartiges gelbbraungraues Hydrat, wohl des Oxydes $2RhO,Rh^2O^3$, welches jedoch etwas Kali hält. Es verändert sich wenig in kalter Salzsäure, welche sich gelb färbt, zerfällt aber mit kochender in sich mit rother Farbe lösendes Rhodiumchlorid und in größtentheils zurückbleibendes Rhodiumchlorür. In überschüssigem Kali löst sich das Hydrat mit gelber Farbe. Diese Lösung wird nicht durch Säuren gefällt. BERZELIUS. — Nach CLAUS (*Beitr.* 64) ist das Chlorid $2RhCl^2,Rh^2Cl^6$ nur ein Gemenge von Rh^2Cl^6 und nicht chlorirtem Metall, daher auch B keine constante Verbindung. [Hiergegen spricht jedoch die Löslichkeit in Kali. S. M. J.].

C. $2RhO,3Rh^2O^3$? — Erhitzt man Kaliumrhodiumchlorid mit überschüssigem kohlens. Natron nicht ganz bis zum Glühen, so entwickelt sich ein Gemenge von etwa 1 Maß Sauerstoff und 21 bis 26 Kohlensäure. (Die Rechn. für: $4Rh^2Cl^6 + 12Na^2.O^2.CO = 24NaCl + 2RhO,3Rh^2O^3 + 12CO^2 + O$ giebt 1 Vol. Sauerstoff auf 24 Vol. Kohlensäure). BERZELIUS.

D. *Rhodiumoxyd.* Rh^2O^3. — a. *Wasserfreies.* — 1. Beim Erhitzen des Hydrats β bleibt schwarzes Oxyd, durch Wasserstoff bei schwachem Erhitzen leicht reducirbar. CLAUS (*Beitr.* 68). — 2. Man erhitzt das salpeters. Salz (III, 1269) im Platintiegel bis zur völligen Zerstörung der Säure, wobei unter starkem Aufblähen graues, schwammiges, metallglänzendes Oxyd bleibt, mit Regenbogenfarben schillernd, vollständig unlöslich in Säuren. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 173). — 3. Man glüht Natriumrhodiumchlorid mit Salpeter (oder mit chlors. Kali) und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser. FREMY. — 4. Erhitzt man dasselbe Rhodiumdoppelsalz im Sauerstoffstrome zum Rothglühen, so werden glänzende, sehr leichte Krystallfasern erhalten, welche durch Wasserstoff unter Erglühen reducirt werden und aus Chlorwasser unter Bildung von Chlorwasserstoff augenblicklich Sauerstoff entwickeln. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 397). Ueber die von BERZELIUS als Oxyd beschriebenen Körper s. oben.

			CLAUS (2).
2 Rh	208,8	81,30	81,42
3 O	48	18,70	
Rh^2O^3	256,8	100,00	

b. *Gewässertes.* — α. $Rh^2O^3,3H^2O$. — Man versetzt 1. die Lösung von Natriumrhodiumchlorid mit so viel Kali, daß Alles gelöst bleibt und tropft bei gewöhnlicher Temp. wenig Weingeist hinzu, oder 2. man erhitzt das wässrige Rhodiumsalz mit überschüssigem conc. Kali. Siehe auch β. Nach FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 398) erhält man nach (2) das gelbe Hydrat β unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit. — Noch feucht schwarz und gallertartig, schwindet es beim Trocknen stark zusammen und bildet dann braunschwarze metallglänzende Stücke von bedeutender Schwere und von muschligem Bruch. — Sehr indifferent gegen Lösungsmittel. Nur Salzsäure löst etwas mit der rothen Farbe des Chlorids, jedoch bleibt das Meiste ungelöst. — Hält Spuren von Metall. Ueber das Verhalten beim Erhitzen s. A. CLAUS (*Beitr.* 21. — *N. Petersb. akad. Bull.* 2, 171).

	Wie getrocknet?		Claus.	
2 Rh	208,8	67,18	66,78	67,05
3 O	48	15,44		
3 H^2O	54	17,38	18,15	17,75
$Rh^2.O^6.H^6$	306,8	100,00		

β. $Rh^2O^3, 5H^2O$. — 1. Man versetzt wässriges Natriumrhodiumchlorid mit nicht überschüssigem Kali. Die rothe Flüssigkeit trübt sich allmählich unter Gelbfärbung und scheidet ein tief rosenrothes Gemenge von *β* und Kaliumrhodiumchlorid ab, welches bei weiterem Stehen zu schön citrongelbem Hydrat wird, von dem jedoch viel gelöst bleibt. Claus (*Beitr.* 67). — 2. Man dampft wässriges Kalium- oder Natriumrhodiumchlorid mit überschüssigem kohlens. Kali oder Natron ab, wobei das anfangs klare Gemisch allmählich gallertartig wird. Auch hier bleibt etwas Hydrat mit grünlicher Farbe gelöst. Berzelius. — Hält (2 bis 3 Proc. Claus) durch Wasser nicht entziehbares Kali. Berzelius. Das nach (1), aber durch Ammoniak gefällte Hydrat hält 58,6 Proc. Rh, 2 NH^3, 4,8 Cl. Claus. — Nach (1) gelb, von der Farbe des Kaliumplatinchlorids, nach dem Trocknen blaßgelb; verliert beim Erhitzen Wasser und wird zu *α*. Claus. Nach (2) schmutzig grünlichgrau mit einem Stich ins Gelbe, Berzelius; folglich iridiumhaltig. Claus. Das nach (2) dargestellte Hydrat verliert erst bei einstündigem Glühen alles Wasser; durch Wasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temp. reducirt. Berzelius. — (1) löst sich noch feucht sehr leicht in conc. Kali, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder heraus. Ueber Einwirkung von Chlor auf die kalische Lösung s. E, b. — (1) löst sich leicht in Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salz-, Salpeter-, Essig- und Rhodanwasserstoffsäure (sehr wenig oder gar nicht in Borsäure, Phosphor-, Wein- und Blausäure), und bildet gelbe, zuweilen farblose (nie rothe), nicht krystallisirbare Salze von adstringirendem, nicht bitterem Geschmack. Aus diesen Lösungen fällt das Hydrat bei Zusatz von Kali sogleich nieder. Claus (*Beitr.* 67. — *N. Petersb. akad. Bull.* 2, 174).

	Wie getrocknet?		Claus (1).	
2 Rh	208,8	60,21	59,45	59,42
3 O	48	13,84		
5 H^2O	90	25,95	25,59	25,60
$Rh^2.O^6.H^6,2H^2O$	346,8	100,00		

Claus' Analysen sind nach Abzug des Kalihydrats berechnet.

Rhodiumoxydsalze. — Das Metall löst sich bei wiederholtem Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali (s. schwefels. Rhodiumoxyd-Kali, III, 1273). Von den edlen Metallen verhalten sich nur noch Palladium und Silber in gleicher Weise. Das Chlorid, durch Erhitzen des Metalls im Chlorgase erhalten, ist bräunlich roth und in Säuren unlöslich. Die löslichen Doppelsalze desselben mit den Chloralkalimetallen bilden sich beim Ueberleiten von Chlor über das erhitzte Gemenge des feinzertheilten Metalls mit Chlorkalium, Chlornatrium oder anderen Chlormetallen. Sie sind in Weingeist unlöslich; ihre Lösungen sind schön roth und von bitterem, nicht zusammenziehendem Geschmack. Das Oxydhydrat D, b, *β* löst sich in

vielen Säuren (s. o.) leicht mit gelber Farbe. Nur von solchen Sauerstoffsäuren, welche Salpetersäure austreiben, lassen sich reine Rhodiumoxydsalze darstellen. Denn das Oxydhydrat hält immer Alkali, welches nur durch Salpetersäure entfernt werden kann, und hierbei vereinigt sich etwas Salpetersäure mit dem Oxyd. Claus. Auch die Lösung in Salzsäure ist gelb und schmeckt zusammenziehend, beim Concentriren oder bei Anwendung von rauchender Salzsäure erhält man eine rothe, bitter schmeckende Lösung. Claus. — Wasserstoff reducirt aus den trocknen Salzen bei gelinder Wärme das Rhodium. Berzelius. Er reducirt auch die wässrigen Salze bei etwa 100° (III, 1259). Bunsen. Die Lösungen geben mit Zink, Eisen, Kupfer u. Quecksilber, nicht mit Silber, pulvriges, schwarzes Rhodium. Wollaston. — Zinn oder Zinnchlorür fällen aus conc. Lösungen einen braungelben Niederschlag oder färben sie braun, mit verdünnteren geben sie einen gelben Niederschlag, mit noch verdünnteren (2 Th. Rhodium auf 1500 Flüssigkeit) nur eine gelbe Färbung. Fischer (*Schw.* 53, 117). Zinnchlorür verdunkelt die Lösung und schlägt nach einiger Zeit das Oxydhydrat in einem in Säuren löslichen Zustande nieder. Berzelius. Es färbt dunkelbraun, ohne Fällung zu bewirken. H. Rose. Eisenvitriol fällt aus Ammoniumrhodiumchlorid ein gelbes, sehr leicht in Salzsäure lösliches Pulver. Fischer. Er färbt beim Erhitzen gelb, ohne Reduction. Claus. Er bewirkt weder Fällung noch Reduction. H. Rose. — Schwefelwasserstoff giebt nur in der Wärme, Berzelius, erst nach längerer Zeit, H. Rose, Claus, einen in Salzsäure löslichen, braunen Niederschlag, falls wenigstens 1 Th. Rhodium in 2000 Th. Lösung enthalten ist. Fischer. Schwefelammonium entfärbt nach einiger Zeit, Claus; nach längerer Zeit oder beim Erhitzen fällt braunes (rothbraunes, Claus) Schwefelrhodium nieder, Descotils, welches im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich, aber in Schwefelkalium löslich ist. Berzelius. H. Rose. — Ammoniak fällt sowohl aus den Sauerstoffsalzen, wie aus den Chloriddoppelsalzen gelbes Oxydhydrat (aus letzteren zugleich ein wenig Rhodiumchlorid-Ammoniak), welches in verdünnter Salzsäure vollständig löslich ist. Die Fällung ist unvollständig, in verdünnten Lösungen entsteht nur eine unbedeutende Trübung. In der ammoniakalischen Rhodiumlösung erzeugt Weingeist kein schwarzes Oxydhydrat D, b, α. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür wird mit dem fleischrothen Palladiumchlorür-Ammoniak alles Rhodium gefällt, so daß die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Claus. H. Rose. — Nicht überschüssiges Kali erzeugt in den Rhodiumoxydsalzen der Sauerstoffsäuren sogleich einen gelben Niederschlag von Oxydhydrat D, b, β, der im Ueberschuß des Kalis mit gelber Farbe löslich ist; diese Lösung scheidet beim Kochen schwarzbraunes Hydrat D, b, α ab. In Rhodiumchloriddoppelsalzen erzeugt sehr wenig Kali erst nach längerer Zeit einen kirschrothen Niederschlag, ein Gemenge von D, b, β und Kaliumrhodiumchlorid, welches bei längerem Stehen oder sogleich beim Erhitzen zu D, b, β wird. Sehr überschüssiges Kali erzeugt selbst beim Erhitzen nur eine gelbe Färbung ohne Fällung. Vergl. jedoch D, b, α. Die kalische Lösung giebt in der Kälte auf Zusatz einiger Tropfen Weingeist einen schwarzen Niederschlag von D, b, α. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür färbt Kali die gelbrothe Lösung erst rosenroth, dann gelb und scheidet beim Erhitzen einen dunkelfleischfarbenen Niederschlag ab. Claus. H. Rose. Bei Gegenwart der kleinsten Spur

Iridium wird der gelbe Niederschlag beim Erhitzen grünlich und die darüber stehende Flüssigkeit grün oder bei mehr Iridium blau. CLAUS. — Kalkwasser fällt aus Chloridlösungen auch im Dunkeln reines Oxydhydrat. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 21 u. 253). Barytwasser fällt aus Rhodiumchloridlösungen sofort einen hellen, in überschüssigem Baryt leicht löslichen Niederschlag (Unterschied vom Ruthenium). CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 38, 248; *J. B.* 1864, 291). — Kohlensaurer Baryt scheidet aus den Rhodiumoxydsalzen der Sauerstoffsäuren schon bei gewöhnlicher Temp. alles Oxydhydrat ab; in Rhodiumchloridlösungen erscheint in der Kälte kein oder fast kein Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen. H. ROSE. — Borax oder $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron fällen in der Kälte erst nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich Oxydhydrat. Borax fällt vollständig. Dem Niederschlage haften 5 bis 7 Proc. bors. Natron sehr fest an. Kohlens. Alkalien fällen unvollständig. CLAUS. H. ROSE. — Ueber Einwirkung von salpetrigs. Kali s. salpetrigs. Rhodiumoxyd-Kali (III, 1274). — Rhodiumchloridlösungen werden durch mit Ammoniak versetztes unterschwefligs. Natron strohgelb gefällt. CAREY LEA. — Jodkalium ändert die rothe Farbe in gelb, erst nach längerer Zeit dunkelt die Flüssigkeit; nach tagelangem Stehen, beim Erhitzen sogleich, fällt schwarzbraunes Rhodiumjodid nieder. CLAUS. — Salpeters. Silberoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul oder essigs. Bleioxyd erzeugen rosenrothe Fällungen. CLAUS. H. ROSE.

Schwefelcyankalium färbt safrangelb, Ferro- und Ferridcyankalium färben nach einiger Zeit gelbbraun, beim Erhitzen dunkler grünbraun. CLAUS. — Oxalsäure erzeugt keinen Niederschlag. H. ROSE. Ameisens. Natron entfärbt, beim Erhitzen tritt leicht Reduction ein. CLAUS. H. ROSE. Gerbsäure ist auch beim Erhitzen ohne Einwirkung. CLAUS. Cyankalium und Quecksilbercyanid sind ohne fällende Wirkung.

E. *Rhodiumhyperoxyd.* RhO^2. — a. *Wasserfreies.* — Man erhitzt pulvriges Rhodium mit Kalihydrat und etwas Salpeter (10 g Rhodium mit 30 g Kalihydrat und 180 Salpeter, CLAUS) im Silbertiegel eine Stunde auf Rothglühhitze, wobei es unter Entzündung und schwacher Verpuffung zur dunkelbraunen Masse anschwillt. BERZELIUS. Wird diese Masse mit Wasser, Salzsäure und Königswasser nach einander ausgezogen, so bleibt ein Oxyd, welches nach dem Trocknen bei 100° 2,5 Proc. hygroskopisches Wasser hält, und, abgesehen von etwas metallischem Rhodium, nach der Formel Rh^2O^3, also wie D, a zusammengesetzt ist. Es geht bei wiederholtem Schmelzen mit Kali und Salpeter ohne Farbenveränderung in Hyperoxyd über, welches auch aus dem Oxydhydrat D, b, β in dieser Weise erhalten wird. Man beseitigt anhängendes Kali durch Digestion mit conc. Salpetersäure und hygroskopisches Wasser durch schwaches Glühen im Kohlensäurestrom. — Unlöslich in Säuren, sowie in siedender Kalilauge. Wird das Hyperoxyd mit Iridium vermischt und mit Salpeter und Kali geschmolzen, so löst sich nach dem Auslaugen fast Alles in Salpetersalzsäure. — Wird durch Wasserstoff langsam und erst in hoher Hitze reducirt. CLAUS (*Beitr.* 65).

		Schwach geglüht.		Claus.
Rh	104,4	76,54	76,74	76,49
2 O	32	23,46		
RhO^2	136,4	100,00		

Berzelius beschreibt diesen Körper als graugrünliches Oxydhydrat, Rh^2O^3,H^2O; und fand darin 78,6 Proc. Rh und 6,04 H^2O (Rechn. 76,35 u. 6,55). Nach Claus hielt Berzelius' Präparat blaues Iridiumoxydhydrat beigemengt.

b. *Gewässertes.* — Leitet man Chlor in die Lösung des Rhodiumoxydhydrates D, b, β in sehr conc. Kalilauge, so entsteht in Folge der stattfindenden Erwärmung ein schwarzbrauner, gallertartiger Niederschlag von D, b, α. Derselbe verliert bei weiterem Einleiten von Chlor an Volum, wird heller, und verwandelt sich bei sehr langer Einwirkung des Chlors, falls stets neue Stücke Kalihydrat zugesetzt werden, in grünes, pulvriges Hyperoxydhydrat b. Gleichzeitig wird die Lösung schön dunkelviolettblau. — Löst sich nach sehr langem Behandeln mit Chlor mit tief blauer, sonst mit chromgrüner, ins Blaue spielender Farbe in Salzsäure unter starker Chlorentwicklung, die fortdauert, bis die alsdann schön tiefrothe Lösung Rhodiumchlorid hält. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 177).

		Wie getrocknet?		Claus.
Rh	104,4	60,55	59,56	59,56
2 O	32	18,56		
2 H^2O	36	20,89	21,15	21,52
$RhO^2,2H^2O$	172,4	100,00		

Einige Proben hielten mehr als 2 At. Sauerstoff. — Claus ist geneigt, die Verbindung als $Rh^2O^3,RhO^3,6H^2O$ aufzufassen.

F. *Rhodiumsäure?* — Die nach E, b erhaltene dunkelviolettblaue Flüssigkeit scheidet nach längerer Zeit unter Entwicklung von Gasblasen und Entfärbung einen blauen Niederschlag ab, der beim Trocknen zu grünem Hydrat E, b wird. Auch bei vorsichtigem Neutralisiren der blauen Lösung mit Salpetersäure entsteht ein blauer, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen grün wird, in feuchtem Zustande sich leicht mit blauvioletter Farbe und unter Chlorentwicklung in Salzsäure löst und eine Lösung liefert, welche beim Erhitzen unter Chlorentwicklung roth wird und jetzt Rhodiumchlorid hält. Claus.

Rhodium und Phosphor.

Phosphorsaures Rhodiumoxyd. — Kocht man pulvriges Rhodium mit conc. Phosphorsäure, oder schmelzt es mit der Säure bei einer nicht bis zur Glühhitze steigenden Temp., so ist die conc. wässrige Lösung des Productes bräunlich, die verdünnte gelb. Fischer (*Pogg.* 18, 257). — a. *Basisches.* — Man erhitzt das Oxyd [Oxydhydrat?] mit ziemlich conc. Phosphorsäure, wobei sich etwas Oxyd mit gelber Farbe löst, der größere Theil als basisches Salz zurückbleibt. Letzteres, bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, zeigt geringere Löslichkeit in Säuren als das gelbe Oxydhydrat; Alkalien ziehen nur wenig Phosphorsäure aus. In Wasserstoff geglüht liefert es Phosphorrhodium, sehr reich an Phosphor. — b. *Saures.* — Die nach a erhaltene saure Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen zur Syrupdicke mit Weingeist gefällt, der pulvrige Niederschlag mit Weingeist gewaschen und bei 100° getrocknet. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 187).

	a. Lufttrocken.		Claus.	
8 Rh	835,2	41,10	41,04	41,45
12 O	192	9,44		
3 P^2O^5	426	21,11	21,68	21,13
32 H^2O	576	28,35		
$4Rh^2O^3,3P^2O^5,32H^2O$	2029,2	100,00		

	b. Bei 100°.		Claus.
2 Rh	208,8	32,08	32,18
3 O	48	7,35	
2 P^2O^5	284	43,94	44,35
6 H^2O	108	16,61	
$Rh^2O^3,2P^2O^5,6H^2O$	648,8	100,00	

Rhodium und Schwefel.

A. *Rhodiumsulfür.* — 1. Das im Schwefeldampf erhitzte Rhodium nimmt den Schwefel unter Erglühen auf. Berzelius. — 2. Durch Weißglühen des Ammoniumrhodiumchlorids mit gleichviel Schwefel. Vauquelin. — 3. Man fällt wässriges Natriumrhodiumchlorid durch Schwefelwasserstoff und befreit den mit kochendem Wasser gewaschenen Niederschlag durch Glühen in einem Kohlensäurestrom vom Wasser [und einem Theil des Schwefels?]. Fellenberg (*Pogg.* 50, 63). — Geschmolzene, blauweiße, metallische Masse. — Entwickelt, an der Luft erhitzt, schweflige Säure und bildet viele rauhe Vegetationen, bis das Metall als eine weiße schwammige brüchige Masse zurückbleibt. Vauquelin. — (3) in einem trocknen Chlorstrom erhitzt, liefert Chlorschwefel und Rhodiumchlorür. Fellenberg.

			Vauquelin (2).	Fellenberg (3).
Rh	104,4	76,54	79,36	76,52
S	32	23,46	20,64	23,48
RhS	136,4	100,00	100,00	100,00

B. *Rhodiumsulfid.* — Das Natriumrhodiumchlorid bildet mit Schwefelammonium erst beim Erhitzen einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher sich gleich dem auf gleiche Weise erzeugten Schwefelplatin, wiewohl langsamer, an der Luft säuert, und welcher sich in Schwefelkalium vollständig, in reinem Kali theilweise, unter Abscheidung von Rhodium und Erzeugung von unterschwefliger Säure auflöst. Berzelius. In Salpetersäure mit brauner Farbe löslich. Descotils.

C. *Schwefligsaures Rhodiumoxyd.* — Das gelbe Oxydhydrat löst sich in wässriger schwefliger Säure, jedoch langsamer als in Schwefelsäure. Beim Abdampfen und Entfernen etwa überschüssiger Säure durch Weingeist erhält man eine undeutlich krystallische, fast weiße Salzmasse, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. — Entwickelt beim Erhitzen schweflige und Schwefelsäure und läßt ein Oxyd. Giebt mit schwefels. Kali [schwefligs.?] zusammengebracht kein deutlich krystallisirtes Doppelsalz. Claus (*N. Petersb. Bull.* 2, 182).

			Claus.
2 Rh	208,8	37,50	37,31
3 O	48	8,59	
3 SO^2	192	34,47	34,48
6 H^2O	108	19,44	19,70
$Rh^2.O^6.(SO)^3,6H^2O$	556,8	100,00	

D. *Schwefelsaures Rhodiumoxydul.* — Durch Rothglühen des schwefels. Oxyds, durch gelindes Erhitzen des Schwefelrhodiums an der Luft, oder durch Erhitzen des Oxydhydrats mit Schwefelsäure. — Schwarzes Pulver, in Wasser und Säuren unlöslich, welchem Kali einen Theil der Schwefelsäure entzieht. Berzelius.

E. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd.* — a. Durch Erhitzen des Rhodiumsulfids mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen derselben und Abgießen vom abgeschiedenen Pulver. In der abgegossenen Salpetersäure bleibt ein Theil mit gelbbrauner Farbe gelöst. — Schwarzbraunes Pulver, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird roth. Löst sich leicht in Wasser auf; die rothgelbe oder dunkelrothe Lösung liefert beim Abdampfen einen braunen Syrup, welcher weiter erhitzt zu einer schwammigen, sich nur sehr langsam, aber vollständig in Wasser lösenden und schneller an der Luft zerfließenden Masse aufschwillt, die bei noch stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von Schwefelsäure und Sauerstoff, zu D wird. Berzelius. — Fällt man die wässrige Lösung durch Chlorbarium, so hält das Filtrat Rhodiumchlorid; der gefällte schwefels. Baryt erscheint braungelb durch Beimischung von viel Rhodiumoxyd, welches sich durch kochende Salzsäure nur dem größern Theile nach entziehen läßt. — b. Durch Lösen des gelben Oxydhydrats in Schwefelsäure, Abdampfen und Entfernen etwa überschüssiger Säure durch Weingeist. — Weiße, ins Citrongelbe spielende Krystallmasse von saurem zusammenziehendem Geschmack. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 181).

	b.		Claus.
2 Rh	208,8	29,29	29,60
3 O	48	6,72	
3 SO^3	240	33,67	32,40
12 H^2O	216	30,32	31,40
$Rh^2.O^6.(SO^2)^3,12H^2O$	712,8	100,00	

Rhodium und Chlor.

Nach Claus (*Beitr.* 63. — *N. Petersb. akad. Bull.* 2, 179) existiren nur zwei Chlorverbindungen des Rhodiums, das unlösliche wasserfreie und das lösliche wasserhaltige Chlorid. Berzelius, Fellenberg und Deville u. Debray (s. Rhodium und Zinn, III, 1277) nehmen noch ein Chlorür $RhCl^2$ an, Berzelius außerdem ein Chlorürchlorid, $2RhCl^2,Rh^2Cl^6$. Das Chlorid Rh^2Cl^6 läßt sich weder durch Chlor, noch durch Salpetersalzsäure oder chlors. Kali und Salzsäure höher chloriren. Claus.

A. *Rhodiumchlorür?* — 1. Man zersetzt B durch kochendes Kali. Das gefällte braungraue Oxyduloxydhydrat giebt beim Erhitzen mit Salzsäure eine Lösung von Rhodiumchlorid und unlösliches Chlorür als graurothes oder schmutzig violettes Pulver, welches beim Trocknen zusammenbackt, für sich gelindes Erhitzen erträgt, beim Erhitzen in Wasserstoff Salzsäure und 60 Proc. (Rechn. 59,52) Rhodium liefert. Berzelius. — 2. Man leitet über erhitztes Rhodiumsulfür trocknes Chlor, wobei 100 Th. Sulfür 128,4 (Rechn. 128,59) rosenrothes Chlorür liefern. Dasselbe verändert sich nicht bei längerem Erhitzen in Chlor; in Wasserstoff erhitzt, liefert es rein weißes Metall. Kochendes ätzendes oder kohlens. Kali zersetzen nicht, Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure lösen nicht. Fellenberg.

B. *Rhodiumchlorürchlorid?* — Bei gelindem Glühen des feinzertheilten Metalls in trocknem Chlor nimmt dasselbe unter Volumzunahme 84,25 Proc. (Rechn. 85,01) Chlor auf (vergl. C) und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung verschiedener, nur wenig betragender Sublimate in ein blaß rosenrothe Pulvers, in Wasser und Salzsäure unlöslich, nicht durch kaltes, aber durch kochendes Kali (vergl. A) zersetzbar. Berzelius.

C. *Rhodiumchlorid.* Rh^2Cl^6. — a. *Wasserfreies.* — 1. Man glüht das feinzertheilte Metall in trocknem Chlor wiederholt unter jedesmaligem Pulvern der Masse. So nimmt das Rhodium unter starkem Anschwellen 99,67 (Rechn. 102,01) Proc. Chlor auf und verwandelt sich in eine rosenrothe Masse mit einem Stich ins Bräunliche. Claus (*Beitr.* 63).

— 2. Man erhitzt Kalium-, Natrium- oder Ammoniumrhodiumchlorid einige Zeit stark mit conc. Schwefelsäure, und gießt die erkaltete Masse in Wasser, das alles Alkali als schwefels. Salz aufnimmt, während fast alles Rhodium als Chlorid zurückbleibt, nach dem Trocknen von den Eigenschaften des nach (1) dargestellten. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 180). — Giebt erst bei starker Rothgluth sein Chlor ab, selbst Wasserstoff reducirt beim Erhitzen nur langsam. — Conc. Salzsäure oder Salpetersalzsäure lösen beim Erhitzen nicht. Conc. Kali, längere Zeit damit gekocht, macht es aufquellen und färbt es gelblich; bei nachträglichem Kochen mit Salzsäure löst sich nur sehr wenig Chlorid und bleibt ein Rückstand, welcher die ursprüngliche Farbe des Salzes a hat. Claus. — b. *Gewässertes.* — 1. Man löst durch Salpetersäure vom Kaligehalt befreites gelbes Oxydhydrat in Salzsäure und dampft im Wasserbade ab. Claus (*N. Peters. akad. Bull.* 2, 180). — 2. Man fällt aus wässrigem Kaliumrhodiumchlorid das Kali durch nicht überschüssige Kieselflußsäure, dampft das Filtrat ab, löst den Rückstand in Wasser, wobei noch etwas Fluorsiliciumkalium zurückbleibt, und dampft die Lösung nochmals mit conc. Salzsäure ab, um fest anhängendes Fluorsilicium zu verjagen. Berzelius. — Nach (1) amorphe dunkelrothe, glasartige Masse, mit einem Stich ins Braune, an den Kanten durchscheinend, von muschligem Bruch, sehr spröde und nach dem Zerreiben roth. Claus. Nach (2) schwarzbraun, nicht krystallisch. Berzelius. — Erträgt starke Hitze ohne Chlorverlust, Berzelius, wird aber dabei wasserfrei und unlöslich. Claus. In noch stärkerer Hitze zerfällt es in Chlor und Metall. Berzelius. Läßt sich unzersetzt mit conc. Schwefelsäure zum Sieden erhitzen, erst bei längerem Sieden entsteht gelbes schwefels. Salz. Claus. — Wird an der Luft allmählich weich und zerfließt, Berzelius, nach einigen Tagen. Claus. — Löst sich (ungemein leicht, Claus) in Wasser mit rosenrother Farbe und giebt beim Abdampfen keine Krystalle. Berzelius. Wollaston. Die Lösung in wässriger Salzsäure ist gelb und röthet sich erst wieder, wenn die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt wird. Berzelius. S. auch Rhodiumoxydsalze (III, 1263). — Löst sich in Weingeist mit rosenrother Farbe, Wollaston, Claus, nicht in Aether. Claus.

	a.		Claus.
2 Rh	208,8	49,5	50,40
6 Cl	213	50,5	
Rh^2Cl^6	421,8	100,00	

	b. Bei 100°.		Claus.	
2 Rh	208,8	36,90	36,84	36,62
6 Cl	213	37,65	37,74	37,93
8 H^2O	144	25,45	25,42	25,43
$Rh^2Cl^6,8H^2O$	565,8	100,00	100,00	100,00

Rhodium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Rhodiumoxyd.* — Die Lösung des Oxydhydrats in Salpetersäure ist roth, nicht krystallisirbar und wird durch Kupfer und Quecksilber, nicht durch Silber gefällt. Wollaston. — Durch Behandeln des Oxydhydrats β mit Salpetersäure erhält man eine rein gelbe Lösung, die zu einem gelben Syrup austrocknet. Berzelius. Dunkelgelbes Gummi von Terpentinconsistenz, sehr hygroskopisch, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 185).

	Bei 100°.		Claus.	
2 Rh	208,8	31,97	32,16	32,25
3 O	48	7,36	7,41	7,41
3 N^2O^5, 4 H^2O	396	60,67		
$Rh^2.O^6.(NO^2)^6,4H^2O$	652,8	100,00		

B. *Rhodiumoxydhydrat-Ammoniak.* $[10NH^3,Rh^2].O^6.H^6$. — Man digerirt das feingepulverte Chlorid (III, 1270) 8 Tage mit Silberoxyd und Wasser bei etwas erhöhter Temp. und dampft das Filtrat im Vacuum ein. Die Ausbeute ist gering, weil der größere Theil der Base beim Chlorsilber bleibt. — Gelbliche Salzmasse, in Wasser löslich, von stark alkalischer Reaction und ebensolchem Geschmack. Treibt Ammoniak aus Salmiak unter Bildung von Rhodiumchlorid-Ammoniak. Zieht Kohlensäure aus der Luft an. Die meisten Salze sind leicht, das Chlorid ist schwer löslich. Claus (*Beitr.* 85).

C. *Kohlensaures Rhodiumoxyd-Ammoniak.* — Das wässrige Rhodiumoxydhydrat absorbirt Kohlensäure beim Schütteln besonders anfangs rasch. Beim Abdampfen erhält man eine weiße luftbeständige Salzmasse, sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich, von salzigem, nicht alkalischem Geschmack, von alkalischer Reaction und mit Säuren stark aufbrausend. — Zersetzt sich über 100° unter Ammoniakentwicklung. Claus.

			Claus.	
2 Rh	208,8	34,07	34,50	34,15
3 O	48	7,83		
10 NH^3	170	27,73	28,04	27,83
3 CO^2	132	21,53	21,35	21,32
3 H^2O	54	8,84		
$[10NH^3,Rh^2].O^6.(CO)^3,3H^2O$	612,8	100,00		

Das phosphors. Rhodiumoxyd-Ammoniak ist krystallisirbar. Claus.

D. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Ammoniak.* — Man sättigt die wässrige Base B mit Schwefelsäure und dampft im Wasserbade ein. — Gelblichweiße, prismatische Krystalle, oft von bedeutender Größe. — Läßt sich ohne Zersetzung auf 180° erhitzen. Claus.

			Claus.
2 Rh	208,8	28,93	28,70
3 O	48	6,65	
10 NH^3	170	23,56	23,77
3 SO^3	240	33,33	33,87
3 H^2O	54	7,53	
$[10NH^3,Rh^2].O^6.(SO^3)^3,3H^2O$	720,8	100,00	

E. *Rhodiumchlorid-Ammoniak.* — Man vermischt eine verdünnte Lösung des Ammoniumrhodiumchlorids (oder Natriumrhodiumchlorids, Berzelius) mit überschüssigem Ammoniak, entfernt sehr wenig abgeschiedenes Rhodiumoxydhydrat und verdampft. Vauquelin. Die so erhaltene schwach röthlichgelbe Salzmasse giebt an Wasser Salmiak ab, Claus, während Rhodiumchlorid-Ammoniak als gelbes, schwerlösliches Krystallpulver bleibt. Vauquelin. Es wird aus Ammoniak umkrystallisirt. Claus (*Beitr.* 85). Ueber die Darstellung aus Rhodiumzink s. III, 1258. — Kleine,

durchsichtige Prismen, nach CLAUS wahrscheinlich triklinisch, nach KEFERSTEIN (*Pogg.* 99, 275; *J. B.* 1856, 421) rhombisch. Es treten nur die Flächen ∞P (115°9') und P∞ (118°30') auf. KEFERSTEIN. — Giebt beim Erhitzen Salmiak, VAUQUELIN; außerdem Stickstoff, Wasser, Salzsäure, und läßt Metall, BERZELIUS; giebt Ammoniak, Salmiak, Stickstoff und Metall. CLAUS. — Löst sich wenig in Wasser, VAUQUELIN, BERZELIUS, CLAUS, die Lösung reagirt völlig neutral. CLAUS. — Löst sich ohne Ammoniakentwicklung in heißer Kalilauge. Sauerstoffsäuren zersetzen schwer und unvollständig. Mit 1 Maß Wasser versetzte Schwefelsäure treibt bei starkem Kochen Salzsäure aus und bildet schwefels. Salz, jedoch bleibt der größte Theil des Chlorids unzersetzt. Silberoxyd und Wasser zersetzen. Vgl. B. CLAUS.

			CLAUS.			DEVILLE u. DEBRAY.
2 Rh	208,8	35,27	35,72	35,6	35,13	34,6
6 Cl	213	35,97	35,92	36,2	35,39	
10 NH^3	170	28,76	28,55	28,4	28,53	
$[10NH^3,Rh^2].Cl^6$	591,8	100,00	100,19	100,2	99,05	

F. *Ammoniumrhodiumchlorid.* — a. $4NH^4Cl, Rh^2Cl^6, 2H^2O$. — 1. *Darst.* (III, 1257). Um weiter zu reinigen, löst man das in Weingeist von 36° B. unlösliche Salz in wenig Wasser, wo ein gelbes Pulver bleibt, welches Platin, Blei und Eisen zu enthalten scheint, dampft die Lösung ab und zieht den gepulverten Rückstand wiederholt mit Weingeist, erst von 36°, dann von 40° B. aus, welcher überschüssigen Salmiak entzieht. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt. VAUQUELIN. — 2. Man erhitzt die Lösung von b zum Sieden, raucht etwas ab und läßt erkalten. CLAUS (*Beitr.* 73). — Nach (1) lange, schwarzrothe, sehr glänzende vierseitige Säulen, welche das Licht mit granatrother Farbe durchfallen lassen, ein schön rothes Pulver geben und beim Erhitzen 31 Proc. Rhodium zurücklassen. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 93, 204). Nach (2) kurze Prismen oder sechsseitige Tafeln, heller als b, schwerer als dieses in Wasser löslich. CLAUS. Wasserstoffplatinchlorid fällt Platinsalmiak, während Rhodiumchlorid gelöst bleibt. Weingeist löst nicht. WOLLASTON.

			VAUQUELIN.	CLAUS.
4 NH^4	72	10,71		10,20
2 Rh	208,8	31,08	31	31,20
10 Cl	355	52,78		52,60
2 H^2O	36	5,43		5,95
$4NH^4Cl,Rh^2Cl^6,2H^2O$	671,8	100,00		99,95

b. $6NH^4Cl,Rh^2Cl^6,3H^2O$. — 1. Man vermischt wässriges Natriumrhodiumchlorid mit conc. Salmiaklösung und läßt an einem warmen Orte freiwillig krystallisiren. — 2. Aus den Platinrückständen (III, 1257). — Von der Farbe des Natriumsalzes. Schiefe, vierseitige rhombische Säulen mit zweiflächiger Zuspitzung, deren spitzere Kanten durch kleine Flächen abgestumpft sind. CLAUS (*Beitr.* 71). ∞P längs gestreift, vorn 98°30' seitlich 81°30'; die Kanten der Säule durch ∞P∞ und ∞P∞ abgestumpft. An der Enden ein an der Verticalaxe unter 127°34' zusammenstoßendes Paar P∞. Spaltbar undeutlich nach 0P. KEFERSTEIN (*Pogg.* 99, 281). Verliert an trockner Luft etwas Wasser ohne zu verwittern; zersetzt sich nicht und verliert nicht alles Wasser bei 200°. Beim Glühen bleiben Pseudomorphosen von Rho-

dium. — Löst sich nicht in Weingeist, in Wasser schwerer als das Natriumsalz, auch in verdünnter Salmiaklösung. Die Lösung ist dunkelhimbeerroth mit einem Stich ins Violette, und wird beim Sieden oder Stehen mißfarben, indem sich Salz a bildet. Claus.

			Claus.		
6 NH^4	108	13,56			
2 Rh	208,8	26,22	25,5	26,7	26,51
12 Cl	426	53,43	53,4	53,2	
3 H^2O	54	6,79			
$6NH^4Cl,Rh^2Cl^6,3H^2O$	796,8	100,00			

G. *Salpetersaures Rhodiumoxyd-Ammoniak.* — Wie das schwefels. Salz (III, 1270). — Neutral, weiß mit einem Stich ins Gelbliche, wasserfrei. Schmeckt unbedeutend salzig, nicht metallisch. — Zersetzt sich nicht bei 160°. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure giebt es rothe Dämpfe. — Wasser löst ziemlich leicht, Weingeist nicht. Claus.

			Claus.
16 N	224	29,84	30,09
2 Rh	208,8	27,80	27,86
$H^{30}O^{18}$	318	42,36	
$[10NH^3,Rh^3].O^6.(NO^2)^6$	750,8	100,00	

Rhodium und Kalium.

Das Hydrat des Rhodiumoxydes $2RhO,Rh^2O^3$ löst sich in überschüssigem Kali mit gelber Farbe, daraus nicht durch Salzsäure fällbar. Berzelius.

A. *Rhodiumoxyd-Kali.* — Das aus wässrigem Natriumrhodiumchlorid durch Kali gefällte Oxydhydrat löst sich in einem Ueberschuß des Kalis mit gelber Farbe. Descotils (*A. Gehl.* 6, 431).

B. *Rhodiumhyperoxyd-Kali.* — Das durch Glühen von Rhodiumpulver mit Kali und Salpeter dargestellte Rhodiumhyperoxyd (III, 1265) hält vor dem Behandeln mit Säuren 15 bis 16 Proc. Kali. Berzelius.

C. *Kaliumrhodiumsulfid.* — Das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Rhodiumsulfid löst sich in wässrigem Schwefelkalium. Berzelius.

D. *Schwefligsaures Rhodiumoxyd-Kali.* — Ein wässriges Gemisch von Kaliumrhodiumchlorid und schwefliger Säure, einige Zeit sich selbst überlassen, läßt ein erst gelbweißes, nach dem Waschen und Trocknen weißes Pulver fallen. — Dasselbe giebt bei der Destillation schweflige Säure und Sauerstoff, und läßt 34,7 Proc. Rhodiumoxyd, mit schwefels. Kali gemengt; beim Glühen in Wasserstoff giebt es 28 Proc. Metall. Es löst sich höchst wenig, mit gelber Farbe in Wasser, etwas mehr, mit citrongelber Farbe in Schwefelsäure; kochendes Kali erzeugt ein citrongelbes Oxydhydrat. Berzelius. Die bei Bildung dieses Salzes bleibende Flüssigkeit setzt beim Abdampfen mit kohlens. Natron ein gallertartiges dunkelgelbgrünes Oxydulhydrat ab, in Salpetersäure unter Abscheidung von metallischem Rhodium mit gelbgrüner Farbe löslich; die vom Oxydulhydrat abfiltrirte Flüssigkeit ist blaßgrün, färbt sich aber beim Abdampfen mit Salzsäure wieder roth. Hiernach nimmt Berzelius das Salz für schwefels. Rhodiumoxyd-Kali (Rechn. für $K^2.O^2.SO^2,Rh^2.O^6.[SO^2]^3$ = 31,12 Proc. Rh, 38,27 Rh^2O^3); nach Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 183) ist es mit dem sogleich zu beschreibenden Salze D identisch. — Man digerirt Kaliumrhodiumchlorid mit sehr überschüssigem halbgesättigt-schwefligs. Kali, anfangs bei gewöhnlicher Temp., dann längere Zeit in der Hitze, bis der

gelbe Niederschlag weiß wird. — Weißes Krystallpulver. Zersetzt sich erst weit über 220° und wird dunkler; bei anfangender Glühhitze wird es grau, entwickelt schweflige Säure und läßt Metall mit schwefels. Kali. — In Wasser fast unlöslich, löst es sich erst nach längerem Erhitzen in Säuren, in Salzsäure anfangs fast farblos (diese Lösung wird durch Chlorbarium nur leicht getrübt), dann unter starker Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Kaliumrhodiumchlorid mit rother Farbe. — Kochende conc. Kalilauge zersetzt nicht, (vgl. Anal. b), nur wird das Salz weniger krystallisch und leichter in Säuren löslich. CLAUS.

			CLAUS.		
			a.		b.
3 K^2O	282,6	27,44	26,95	26,85	27,93
2 Rh	208,8	20,23	20,20	20,10	19,80
3 O	48	4,65			
6 SO^2	384	37,21	37,26		
6 H^2O	108	10,47	10,80	11,20	11,60
$3K^2.O^2.SO,Rh^2.O^6.(SO)^6,6H^2O$	1031,4	100,00			

b war mit conc. Kali behandelt. CLAUS.

E. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali.* — Das metallische Rhodium und das Rhodiumoxyd, ersteres unter Entwicklung von schwefliger Säure, lösen sich langsam in schmelzendem halbgesättigt-schwefels. Kali beim Dunkelrothglühen im bedeckten Tiegel. Man kann zur erkalteten Masse Vitriolöl fügen, und sie nochmals schmelzen. Die geschmolzene Masse ist, wenn sie wenig Rhodiumoxyd hält, roth und durchsichtig, bei größerem Gehalt schwarz und undurchsichtig; nach dem Erstarren erscheint sie hell- oder dunkelgelb und bisweilen rosenroth. Sie löst sich langsam in kaltem Wasser, schnell in kochendem mit gelber Farbe, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff und durch Alkalien unvollständig gefällt; dampft man sie mit überschüssigem kohlens. Kali oder Natron zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel und zieht erst mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann wieder mit Wasser aus, so bleibt alles Oxyd. BERZELIUS. Das Aufschließen des Rhodiums auf diese Weise ist umständlich und erfordert eine große Zahl von Schmelzungen. CLAUS (*Beitr.* 24). — a. *Lösliches.* — 3 At. schwefels. Kali lösen sich in 1 At. wässrigem schwefels. Rhodiumoxyd viel leichter als in Wasser, beim Concentriren scheiden sich keine Krystalle von schwefels. Kali ab, sondern das Ganze trocknet zur hellgelben, amorphen Masse ein. CLAUS. — b. *Unlösliches.* — Die Mutterlauge des Rhodidcyankaliums (durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodiumchlorid mit Cyankalium erhalten), hält, weil Chlor- und Rhodidcyankalium fast gleich löslich in Wasser sind, viel von letzterem Salz. Wird sie zur Trockne verdampft und längere Zeit mit conc. Schwefelsäure gekocht, so bleibt beim Ausziehen mit Wasser Salz b als feines, unlösliches gelbes Krystallpulver mit einem Stich ins Röthliche. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 182).

			CLAUS.
3 K^2O	282,6	27,72	27,36
2 Rh	208,8	20,48	20,64
3 O	48	4,71	
6 SO^3	480	47,09	47.12
$3K^2.O^2.SO^2,Rh^2.O^6.(SO^2)^3$	1019,4	100,00	

F. *Kaliumrhodiumchlorid.* — a. $4KCl,Rh^2Cl^6,2H^2O$. — 1. Feingepulvertes Rhodium, mit gleichviel Chlorkalium innig gemengt und in

einer Glasröhre dunkel geglüht, durch die man 2 Stunden lang Chlor leitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, giebt eine zusammengebackene rothschwarze Masse. Man löst diese in Wasser, filtrirt die Lösung vom metallisch gebliebenen Rhodium ab, fällt sie durch Weingeist und wäscht den rothen Niederschlag durch Weingeist von 0,840 spec. Gewicht, um alles freie Chlorkalium zu entziehen. Die weingeistige Flüssigkeit bleibt roth und läßt beim Abdampfen das meiste Rhodium metallisch fallen. Berzelius. — 2. Versetzt man wässriges Natriumrhodiumchlorid mit Chlorkalium, so krystallisirt allmählich dieses Salz a. Claus (*Beitr.* 72). — Nach (1) dunkelrothe, rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, welche erst über 100° das Wasser verlieren. Berzelius. Nach (2) kleine, braune, triklinische Prismen, ziemlich schwer in Wasser löslich, nicht verwitternd. Claus.

	Getrocknet.		Berzelius (Mittel).
4 KCl	298,4	41,44	41,54
2 Rh	208,8	28,98	28,98
6 Cl	213	29,58	29,48
$4KCl,Rh^2Cl^6$	720,2	100,00	100,00

	Krystallisirt.		Berzelius. Bei 100°.	Claus.
4 KCl	298,4	39,46		39,1
2 Rh	208,8	27,61		27,6
6 Cl	213	28,17		28,1
2 H^2O	36	4,76	4,88	4,9
$4KCl,Rh^2Cl^6,2H^2O$	756,2	100,00		99,7

b. $6KCl,Rh^2Cl^6,6H^2O$. — Man löst gelbes Rhodiumoxydhydrat in Salzsäure, fügt conc. Chlorkaliumlösung hinzu und läßt freiwillig verdunsten. Aus der gelben, allmählich roth werdenden Lösung krystallisiren nach einigen Wochen glänzende, dunkelrothe, triklinische Prismen, die an der Luft unter Verlust von 3 At. Wasser verwittern, und dabei heller werden. Bedeutend schwerlöslicher in Wasser, als die anderen Alkalimetallrhodiumchloride. Die Lösung zeigt die Farbe und das Verhalten des entsprechenden Ammoniumsalzes (III, 1271). Claus.

			Claus.
6 KCl	447,6	45,80	44,83
2 Rh	208,8	21,36	21,55
6 Cl	213	21,79	21,89
6 H^2O	108	11,05	10,86
$6KCl,Rh^2Cl^6,6H^2O$	977,4	100,00	99,13

G. *Salpetrigsaures Rhodiumoxyd-Kali.* — Rhodiumchloridlösungen werden beim Erhitzen mit salpetrigs. Kali gelb; bei längerem Kochen oder Verdampfen wird ein Theil des Rhodiums als orangegelbes, sehr schwer in Wasser, leicht in heißer Salzsäure [und in überschüssigem salpetrigs. Kali, Claus (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1, 303; *J. B.* 1863, 697)] lösliches Krystallpulver abgeschieden; ein Theil bleibt als gelbes, durch Weingeist fällbares Salz gelöst. Die Lösungen beider [in Wasser?] werden beim Kochen mit starken Säuren sehr schwer zersetzt; mit Schwefelalkalimetallen geben sie einen dunkelbraunen, in großem Ueberschuß des Fällungsmittels [auch von Schwefelammonium?] löslichen Niederschlag, aus dieser Lösung durch überschüssige Salzsäure vollständig fällbar. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 34, 346; *J. B.* 1863, 291). Die Lösung in salpetrigs. Kali färbt sich auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium prachtvoll

dunkelroth (ein ganz ähnliches Verhalten bezeichnet GIBBS als charakteristisch für Ruthenium, s. dieses), später braun, ohne Fällung von Schwefelmetall. CLAUS. Eigenschaften die des Natronsalzes. Verliert weder neben Vitriolöl, noch bei 100° an Gewicht. LANG.

		Bei 100°.		CLAUS.
3	K^2O	282,6	28,39	28,77
	Rh^2O^3	256,8	25,80	25,34
6	N^2O^3	456	45,81	
	$6K.O.NO,Rh^2.O^6.(NO)^6$	995,4	100,00	

Rhodium und Natrium.

A. *Rhodiumoxyd-Natron.* — Wässriges Natron löst das Oxydhydrat mit gelber Farbe. DESCOTILS.

B. *Schwefligsaures Rhodiumoxyd-Natron.* — Darstellung (III, 1260). — Amorph, citrongelb. BUNSEN.

C. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron.* — Darstellung (III, 1260). — Fleischrothes, schweres Pulver, in Salz-, Salpeter- und Salpetersalzsäure unlöslich. Zersetzt sich nicht bei 250°, sondern erst beim Glühen unter Hinterlassung von Rhodium und schwefels. Natron. BUNSEN.

D. *Natriumrhodiumchlorid.* — Wie das Kaliumsalz a (1), doch nimmt man auf 1 Th. Rhodium 2 Th. Chlornatrium. BERZELIUS. CLAUS verwandelt das Rhodium durch schwaches Glühen im Chlorgase in Chlorid, mischt 1 Th. desselben mit 2 Th. Kochsalz und erhitzt abermals im Chlorstrome. Sonst schmilzt das Gemenge leicht, bevor das Metall vollständig chlorirt ist. — Wird auch bei Darstellung von Rhodium (III, 1256) erhalten. — Rhombische Säulen von 75° Kantenwinkel. WOLLASTON. Schön rothe Oktaeder. DESCOTILS. Große, stark glänzende, tiefkirschrothe, ins Schwärzliche spielende, triklinische Prismen, mit dem entsprechenden Iridiumsalz isomorph. CLAUS. — Verwittert an trockner Luft (außerordentlich leicht, CLAUS) zu pfirsichblüthrothem Pulver. Schmilzt beim Erhitzen (bei 50°, CLAUS) im Krystallwasser. DESCOTILS. Das vollständig verwitterte Salz hat 20 At. Wasser verloren und schmilzt erst in der Glühhitze. CLAUS. Beim Erhitzen für sich verliert es 30 Proc. Wasser, (Rechn. für $6NaCl,Rh^2Cl^6,18H^2O$ = 29,54), den letzten Theil davon aber erst beim Erhitzen in trocknem Chlorstrome nahe der Glühhitze. BERZELIUS. Das von BERZELIUS untersuchte Salz war mit Weingeist gewaschen, wobei es vielleicht 6 At. Wasser verlieren konnte. CLAUS. — Nach starkem Glühen (bei Weißgluth, CLAUS) bleibt ein Gemenge von Rhodium und Kochsalz. DESCOTILS. — Löst sich in 1,5 Th. Wasser mit cochenillrother Farbe. WOLLASTON. Die Lösung zeigt beim Erhitzen dieselbe Farbenveränderung wie das Ammoniumsalz, jedoch ohne daß ein Salz mit 4 At. Chlornatrium erhalten werden konnte. CLAUS. Unlöslich in Weingeist. WOLLASTON. CLAUS (*Beitr.* 69).

	Entwässert.		BERZELIUS.
6 NaCl	351	45,42	45,57
2 Rh	208,8	27,02	27,10
6 Cl	213	27,56	27,33
$6NaCl,Rh^2Cl^6$	772,8	100,00	100,00

	Zwischen Papier gepreßt.		CLAUS.	
6 NaCl	351	29,13	29,51	29,30
2 Rh	208,8	17,33	17,14	17,42
6 Cl	213	17,68	17,84	17,78
24 H^2O	432	35,86	35,69	34,40
$6NaCl,Rh^2Cl^6,24H^2O$	1204,8	100,00	100,18	98,90

Abweichende Analysen gaben THOMSON (*Schw.* 47, 62) und BIEWEND (*J. pr. Chem.* 15, 126). — BERZELIUS (s. o.) nahm im krystallisirten Salze 18 At. H^2O an.

E. *Salpetrigsaures Rhodiumoxyd-Natron.* — Salpetrigs. Natron giebt mit Rhodiumchloridlösungen ein lösliches und ein unlösliches Salz. Bei kurzem Kochen mit überschüssigem salpetrigsaurem Natron wird nur ersteres (!) gebildet. GIBBS. — Wässriges Salz D scheidet mit überschüssigem salpetrigs. Natron bei gewöhnlicher Temp. sehr allmählich (nach einer Woche) unter vollständiger Entfärbung ein gelbweißes Pulver ab, sehr schnell beim Kochen; dabei zeigt sich keine Gasentwicklung. — Weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, anscheinend aus sehr kleinen, mikroskopischen Oktaedern bestehend. — Zwischen Papier gepreßtes Salz verliert nichts neben Vitriolöl, noch bei 160°. — Fast unlöslich in kaltem, sehr schwerlöslich in kochendem Wasser. Selbst conc. Salzsäure zersetzt erst in der Hitze äußerst langsam; Salpetersalzsäure zersetzt schnell und vollständig zu D. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 5, *No.* 7, 5).

	Bei 100°.		LANG.	
3 Na^2O	186	20,70	21,31	20,96
Rh^2O^3	256,8	28,56	27,99	28,15
6 N^2O^3	456	50,74		
$6Na.O.NO,Rh^2.O^6.(NO)^6$	898,8	100,00		

F. *Salpetersaures Rhodiumoxyd-Natron.* — Dunkelrothe, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Rhodium und Barium.

A. *Bariumrhodiumchlorid.* — Wie Natriumrhodiumchlorid (1). LANG. BUNSEN (III, 1260).

B. *Salpetrigsaurer Rhodiumoxyd-Baryt.* — Die rothe Lösung von A entfärbt sich schnell beim Erhitzen mit überschüssigem salpetrigs. Baryt, unter Abscheidung eines weißen Pulvers von B, aus mikroskopischen zusammengesetzten Formen des regulären Systems bestehend. — Verliert nichts bei 100°. — Löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, in beiden leichter als das Kalium- und Natriumsalz. Wird durch Salzsäure weit leichter als letztere Salze zersetzt. LANG.

	Bei 100°.		LANG.
3 BaO	459	39,17	39,60
Rh^2O^3	256,8	21,92	21,57
6 N^2O^3	456	38,91	
$3Ba.O^2.(NO)^2,Rh^2.O^6.(NO)^6$	1171,8	100,00	

Rhodium und Calcium.

Rhodiumoxyd-Kalk. — Bildet sich, wenn das Kali oder der Salpeter, mit welchem man das Metall glüht, Kalk hält. BERZELIUS.

Gleich dem Kalk verhält sich die Thonerde.

Rhodium und Arsen.

Arsenrhodium. — Das durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltene Gemisch verliert beim Glühen an der Luft das Arsen, während sprödes Rhodium bleibt. WOLLASTON.

Arsensaures Natron erzeugt mit wässrigem Natriumrhodiumchlorid nur beim Erhitzen einen gelbweißen Niederschlag. THOMSON.

Rhodium und Wismuth.

Rhodiumwismuth. — 1 Th. Rhodium bildet mit 3 Th. Wismuth ein Gemisch, welches ganz in Salpetersalzsäure löslich ist. WOLLASTON.

Rhodium und Zink.

Rhodiumzink. — Rhodium vereinigt sich mit Zink unter Wärmeentwicklung. Darstellung (III, 1259). — Krystallisch. Wird bei Luftabschluß nicht durch Salzsäure zersetzt. An der Luft färbt sich die Säure allmählich, wahrscheinlich durch Bildung von Zinkrhodiumchlorid. — Salpetersalzsäure löst. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 418).

			DEVILLE u. DEBRAY.
Rh	104,4	44,54	43,7
Zn	130	55,46	56,3
$RhZn^2$	234,4	100,00	100,0

Rhodium und Zinn.

Rhodiumzinn. — Wie Rhodiumzink. — Salzsäure läßt eine schwarze, glänzende, krystallische Legirung, welche beim Erhitzen in trocknem Chlorstrome in flüchtiges Zinnchlorid und zurückbleibendes rosenrothes, in Salpetersalzsäure unlösliches Rhodiumchlorür (vergl. III, 1268) zerfällt. DEVILLE u. DEBRAY.

			DEVILLE u. DEBRAY.
Rh	104,4	46,94	
Sn	118	53,06	53,2
RhSn	222,4	100,00	

Rhodium und Blei.

A. *Rhodiumblei.* — 1 Th. Rhodium auf 2 Th. Blei hat ein spec. Gewicht von 11,3. — 1 Th. Rhodium auf 3 Th. Blei ist völlig in Salpetersalzsäure löslich. WOLLASTON.

B. *Bleirhodiumchlorid.* — Hellrosenrother Niederschlag, aus Alkalimetallrhodiumchlorid und essigs. Bleioxyd zu erhalten. CLAUS.

Rhodium und Eisen.

Kohlenstoffrhodiumeisen. — a. 1 Th. Rhodium auf 1 Th. Stahl: Von 9,176 spec. Gewicht, von der schönsten Farbe und Oberfläche für Metallspiegel, an der Luft nicht anlaufend. — b. 1 Th. Rhodium auf 50 bis 100 Th. Stahl: Sehr hartes und hinlänglich zähes Gemisch, welches zum Anlassen einer 39° höhern Temperatur, als der gemeine Stahl, einer 17° höhern, als der indische bedarf. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 167).

Rhodium und Kobalt.

Kobaltchlorid-Ammoniak mit Rhodiumchlorid. — *Luteosalz.* — Man fällt Kaliumrhodiumchlorid mit wässrigem Luteokobaltchlorid (III, 485). — Blaßröthlichgelber Niederschlag, in siedendem Wasser und siedender

verdünnter Salzsäure fast ganz unlöslich. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit conc. Kali unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines schwarzen Pulvers, das sich in überschüssiger Salzsäure leicht zu Kaliumrhodiumchlorid und Kobaltchlorür löst. Aus der zur Trockne verdampften salzsauren Lösung läßt sich das Kobaltchlorür durch Kochen mit absolutem Weingeist entfernen. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 57; *J. B.* 1864, 287).

Rhodium und Kupfer.

Rhodiumkupfer. — 1 Th. Rhodium auf 3 Th. Kupfer wird vollständig von Salpetersalzsäure gelöst. WOLLASTON.

Rhodium und Quecksilber.

Quecksilberchlorür-Rhodiumchlorid. — Wie Bleirhodiumchlorid, nur unter Anwendung von salpeters. Quecksilberoxydul. CLAUS.

Rhodium und Silber.

A. *Rhodiumsilber.* — Eine sehr dehnbare, schmelzbare Legirung, welche sich bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen mit einem schwarzen Pulver (von Rhodiumoxydul, BERZELIUS) bedeckt. In dieser Verbindung wird das Rhodium nicht von der Salpetersäure angegriffen. WOLLASTON.

B. *Silberrhodiumchlorid.* — Wie Bleirhodiumchlorid, unter Anwendung von Silbersalpeter. CLAUS.

Rhodium und Gold.

Rhodiumgold. — a. 1 Th. Rhodium auf 4 bis 5 Th. Gold: Sehr dehnbare und schwierig schmelzbare Legirung, in der Farbe von reinem Golde nicht zu unterscheiden; bedeckt sich, nach dem Schmelzen langsam erkaltend, mit einem schwarzen Pulver. — b. 1 Th. Rhodium auf 6 Th. Gold: Leichter schmelzbar als a, jedoch schwieriger als Gold. — In diesen Verbindungen wird das Rhodium nicht von Salpetersalzsäure angegriffen. WOLLASTON. — c. Natürliches Rhodiumgold hält nach DEL RIO (*Ann. Chim. Phys.* 29, 137) 34 bis 43 Proc. Rhodium. Spec. Gewicht 15,5 bis 16,8. Spröde.

Rhodium und Platin.

Rhodiumplatin. — Ein 30 Proc. Rhodium haltendes Gemisch beider Metalle schmilzt viel leichter als reines Rhodium, läßt sich gut bearbeiten und wird durch Salpetersalzsäure nicht angegriffen. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 44, 1101; *J. B.* 1857, 260).

Fernere Verbindungen des Rhodiums.

Mit den folgenden Metallen.

ACHT UND VIERZIGSTES KAPITEL.

IRIDIUM.

Außer den (III, 1052) erwähnten Abhandlungen:

TENNANT. *Phil. Transact.* 1804, 411; *A. Gehl.* 5, 166.
DESCOTILS. *Ann. Chim.* 48, 153; *A. Gehl.* 2, 73.
FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 50, 5; *A. Gehl.* 3, 262.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 89, 150 u. 225; *Schw.* 24, 21.
BERZELIUS. *Pogg.* 13, 435 u. 527; 15, 208.
CLAUS. *Ann. Pharm.* 59, 234; 63, 341; *J. pr. Chem.* 39, 99; 42, 348. — *N. Petersb. akad. Bull.* 4, 465; *J. B.* 1861, 322.
FREMY. *Compt. rend.* 18, 144. — *Compt. rend.* 38, 1008; *J. B.* 1854, 367. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 385; *J. B.* 1855, 422.
OPPLER. *Ueber die Jodverbind. d. Iridiums.* Göttingen 1857; *J. B.* 1857, 263.
BIRNBAUM. *Ueber die Bromverbind. d. Iridiums.* Göttingen 1864; *J. B.* 1864, 292.
GIBBS. *Sill. Am. J.* [2] 31, 63; 34, 341; 37, 57; *J. B.* 1861, 328; 1863, 290; 1864, 287. — *Deutsche Ges. Ber.* 1871, 280; *J. B.* 1871, 354.

Iridiumammoniakverbindungen. SKOBLIKOFF. *Petersb. akad. Bull., Cl. phys. math.* 11, 25; *J. B.* 1852, 428. — CLAUS. *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle,* Dorpat 1854, 90; *J. B.* 1855, 434.

Geschichte. Während DESCOTILS, so wie FOURCROY u. VAUQUELIN, die beiden im unlöslichen Rückstande des Platinerzes befindlichen Metalle bemerkten, aber für ein und dasselbe hielten, wies TENNANT 1804 nach, daß 2 Metalle zu unterscheiden seien, das Iridium und das Osmium. CLAUS zeigte 1845 die Gegenwart noch eines dritten, des Rutheniums, auch daß mehrere dem Iridium zugeschriebene Eigenschaften einem Gemenge von Iridium und Ruthenium angehören. Die chemischen Verhältnisse des Iridiums wurden besonders von BERZELIUS und CLAUS untersucht.

Vorkommen. 1. Im Platinerz, in kleiner Menge mit dem Platin und andern Metallen legirt (III, 1054 u. 1055). — 2. Als Osmiumiridium in einzelnen Körnern dem Platinerze beigemengt (Das.). — 3. Als Platiniridium. — 4. Das Vorkommen von oxydirtem Iridium im *Irit* (s. Osmium und Iridium) bleibt zweifelhaft.

Analysen des zur Darstellung von Iridium dienenden Rohmaterials.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Ir	46,77	72,9	55,24	70,4	57,80	53,5	58,13	58,27
Os	49,34	24,1	27,32	[17,2]	35,10	[43,4]	[33,46]	[38,94]
Pt			10,08	0,1				0,15
Rh	3,15		1,51	12,3	0,63	2,6	3,04	2,64
Ru			5,85		6,37	0,5	5,22	
Pd	Spur		Spur					
Fe	0,74	2,6	Spur		0,10			
Cu	Spur		Spur		0,06		0,15	
	100,00	99,6	100,00	100,0	100,06	100,0	100,00	100,00

a bis n *Osmiumiridium.* a. Katharinenburg, BERZELIUS (*Pogg.* 32, 232). b. Brasilien, THOMSON. c. Nischne-Tagilsk, CLAUS (*Beitr.* 60). Anderes Osmiumiridium von diesem Fundorte hielt 19,9 Ir, 80,1 Os und 24,8 Ir, 75,2 Os. BERZELIUS. — d u. e. Neu-Granada. f. Californien. g. Australien. h. Borneo. DEVILLE u. DEBRAY.

	i.	k.	l.	m.	n.	o.	p.	q.
Ir	77,2	43,28	64,5	43,94	70,36	76,85	27,79	15,91
Os	[21,0]	[40,11]	[22,9]	[48,85]	[23,01]			2,48
Pt	1,1	0,62	2,8	0,14	0,41	19,64	55,44	2,54
Rh	0,5	5,73	7,5	1,65	4,72		6,86	0,95
Ru	0,2	8,49		4,68				1,15
Pd						0,89		
Fe		0,99	1,4	0,63	1,29		4,14	7,43
Cu	Spur	0,78	0,9	0,11	0,21	1,78	3,30	
	100,0	100,00	100,0	100,00	100,00	99,16	98,02	

i bis n. Rußland. Nur in e wurde das Osmium direct bestimmt. Das in breiten Blättern vorkommende Osmiumiridium scheint reich an Ruthenium, das kleinkörnige reich an Iridium zu sein. Das Osmiumiridium ist gewöhnlich mit Sand verunreinigt. So hielt f 3,6, g 8,0, h 36,9 Proc. Sand. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 481).

	r.	s.	t.	u.	v.	w.	x.
Osmiumiridium	12,35	29,15	92,50	96,10	94,20	26,6	60,10
Pt (Spur Ir)	0,53	0,90	0,78	0,18	0,86	7,0	2,14
Rh	0,15	0,13	0,10	0,20	0,88	0,2	1,36
Pd	0,18	0,003	0,02	0,02	0,02	0,7	0,37
Sand u. Aehnl.	86,79	69,82	6,60	3,50	4,04	65,5	36,03
	100,00	100,003	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

o und p. *Platiniridium.* o. Nischne-Tagilsk, p. Brasilien, Svanberg (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1834, 84). — q bis x. *Platinrückstände* von der Behandlung des Platinerzes mit Salpetersalzsäure (III, 1056). q. Von der Petersburger Münze. Diese hielten noch 0,63 Proc. CaO, 0,43 MgO, 28,81 Cr^2O^3, 23 FeO, 5,05 Al^2O^3, 8,87 SiO^2, 0,80 CaO + MgO. Claus (*Beitr.* 60). r. Von der Petersburger Münze, dieselben gesiebt, hielten 34 Proc. Osmiumiridium, 66 Sand. s. Wie r, nur feiner. t. Größere Körner und Blätter, aus London. u. Deßgl., nur feiner. v. Noch feiner. w. Fein schwarz, aus London, eine andere Probe hielt 83,6 Osmiumiridium, 16,4 Sand. x. Pariser Rückstände aus columbischen Erzen. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 466).

Rohes „Iridiumoxyd" von der russischen Münze hielt:

Ir und Verlust	Pt	Rh	Pd	Fe	Cu	Flüchtige	lösliche Substanzen.
52,7	3,8	1,8	0,4	0,7	0,6	28	12 Proc.

Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 81).

Vorläufige Reinigung und Zertheilung. — 1. Man trennt nach Vauquelin durch Schlämmen und Zerreiben mit Wasser die in den Rückständen oder in dem rohen Osmiumiridium vorkommenden fremden Mineralien von den Legirungen der Platinmetalle. Claus (*Beitr.* 6) erhielt so aus 7 Th. rohem Rückstand 2 Th. Osmiumiridium, dem nur Spuren von Chromeisen beigemengt waren. Nach Berzelius (*Pogg.* 15, 208) finden sich in den Rückständen viel rundliche Körner, den glänzenden, silberweißen Osmiumiridiumblättchen durchaus unähnlich, bedeutend weniger Osmium haltend, und durch Abschlämmen nicht von beigemengtem Rutil, Zirkon, Chrom- und Titaneisen zu trennen. — 2. Man schmelzt die Rückstände (höchstens zu 300 bis 400 g, Martius) mit 1 Th. Blei und 1 bis 2 Th. Bleiglätte bei halbstündiger Rothgluth (in hessischen Tiegeln mit möglichst dickem Boden, Martius). Hierbei werden die Silicate u. s. w. verschlackt, die Platinlegirungen werden vom Blei aufgenommen. Aus dem Regulus zieht heiße (mit 1½ Th. Wasser, Martius) verdünnte Salpetersäure Blei, Kupfer und Palladium, der Rückstand giebt an Salpetersalzsäure etwas Platin mit wenig Iridium und Rhodium ab, während reines Osmiumiridium bleibt. Letzteres

wird durch ein feines Seidensieb abgesiebt. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 415 u. 431). Die hierbei bleibenden größeren Körner und Blätter sind so hart, daß sie in den Stahlmörser eindringen. Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 53). [Die Blättchen finden zu den Spitzen der Goldfeder Verwendung, Torrey (*Sill. Am. J.* [2] 31, 64)]. Daher schmelzen Deville u. Debray dieselben mit 8 bis 10 Th. Zink in einem Kohlentiegel, der in einen Thontiegel eingesetzt ist, erhitzen eine Stunde lang zum Rothglühen, dann zwei Stunden zum Weißglühen, bis alles Zink verflüchtigt ist. Das rückständige Osmiumiridium läßt sich, mit Ausnahme weniger Blätter, welche abgesiebt werden, sehr leicht pulvern. Martius (*Cyanverbind. der Platinmetalle,* Göttingen 1860, 5) pulvert die Rückstände in einer eisernen Pulverisirtrommel, schmelzt das nach (1) abgeschlämmte Pulver mit Blei und Bleiglätte und die rückständigen gröberen Körner mit Zink. — 3. Man schmelzt besonders die pulvrigen Rückstände oder Erze mit trockner Soda und zieht mit Wasser aus. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 31, 68).

Vorläufiges Rösten. Bevor man zum eigentlichen Aufschließen schreitet, läßt sich viel Osmium und Ruthenium entfernen, indem man das Osmiumiridium in einem Sauerstoffstrome gelinde glüht, Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 57), oder in einem Luftstrome, welcher zuvor durch Kali- oder Schwefelsäurebimsstein von organischen Substanzen befreit ist. Hierbei wird das Osmium zu Ueberosmiumsäureanhydrid, welches sich zum Theil in den vorgelegten Ballons krystallisch absetzt, zum Theil durch vorgelegte conc. Kalilauge absorbirt wird. Das Ruthenium setzt sich als weniger flüchtige Verbindung, (Oxyd, Fremy, Deville u. Debray), auf Porcellanscherben in der Verbrennungsröhre selbst krystallisch ab. Wegen leichter Reducirbarkeit der Ueberosmiumsäure darf kein Kork angewandt werden, sondern alle Verbindungen werden eingeschliffen. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 389). Da aber nur das osmiumreiche Osmiumiridium erhebliche Mengen Ueberosmiumsäure entwickelt, so kann man nach Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 402) das Osmiumiridium mit 8 bis 10 Th. Zink einige Stunden bei Rothgluth erhalten, den Regulus mit Salzsäure behandeln, wobei ein sich schon in der Kälte oxydirendes Gemenge von feinzertheiltem Osmium- und Iridiumzink entsteht, welches bei dunklem Rothglühen weniger brennbar wird und jetzt nach Fremy's Verfahren behandelt werden kann. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 31, 65) zieht, weil Fremy's Verfahren nicht alles Osmium entfernt, das directe Schmelzen mit Kali und Salpeter (s. u.) vor.

Aufschließen. 1. Man schmelzt das feingepulverte Osmiumiridium oder die Rückstände wiederholt mit Salpeter in einer Porcellanretorte und leitet die sich entwickelnden Ueberosmiumsäuredämpfe in Ammoniak oder Kalkwasser, zieht jedesmal mit Wasser, dann mit Salzsäure aus und destillirt beide Flüssigkeiten mit Salz-, Salpeter- oder Salpetersalzsäure, um alle Ueberosmiumsäure zu entfernen. Vauquelin. Berzelius. Siehe Näheres 4. Aufl., III, 703 (18) bis (25); 706 (23) bis (26); 709 (27); 713. Fremy (*Compt. rend.* 18, 144) schmelzt auch mit Salpeter, aber in Tiegeln, gießt die Schmelze aus, wobei, der gefährlichen Osmiumdämpfe wegen, das Gesicht bedeckt gehalten wird, destillirt die zerschlagene Masse mit Salpetersäure, nimmt die Ueberosmiumsäure in Kalilauge auf, zieht den Rückstand mit Wasser aus und löst das Bleibende in Salzsäure. Aus dieser Lösung scheidet Er Iridium und Osmium durch Salmiak, vertheilt die Doppelchloride in Wasser und reducirt durch Einleiten von schwefliger Säure den Iridiumsalmiak zu leicht löslichem Ammonium-Iridiumsesquichlorid, während das Osmiumsalz unverändert und unlöslich bleibt. — 2. Wollaston schmelzt das Osmiumiridium oder die Rückstände mit Kalihydrat im Silbertiegel, zieht erst mit Wasser, dann mit Salzsäure aus, schmelzt den Rückstand wieder mit Kali u. s. w. — 3. Man schmelzt mit kohlens. Natron und Schwefel. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 55, 210). Weiss u. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 16). Fellenberg (*Pogg.* 41, 210; 44, 220). Nach Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 4, 467) wird die Trennung der Metalle durch ihre Ueberführung in Schwefelmetalle sehr erschwert. Nach Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 31, 66) werden die mit verdünnter Salzsäure behandelten Schwefelmetalle zwar nicht durch Salpetersalzsäure, auch nicht durch Chlorgas, aber leicht durch Schmelzen mit Kali und Salpeter oder mit Soda und Salpeter angegriffen, jedoch unter sehr starkem Schäumen. Reducirt man nach Genth (bei Gibbs)

die Schwefelmetalle durch (gewöhnlich zwei Mal zu wiederholendes) Eindampfen zur Trockne mit conc. Schwefelsäure und gelindes Glühen des Rückstandes und trägt letzteren in Antheilen in das schmelzende Gemisch von Salpeter und Kali (vergl. unten), so erreicht man vollständiges Aufschließen; jedoch ist dieses Verfahren schwieriger und zeitraubender als das directe Aufschließen mit Kali und Salpeter. GIBBS.

4. Man erhitzt das Gemenge von Osmiumiridium und verknistertem Kochsalz in einem weiten und langen Glasrohr zum schwachen Glühen in einem langsamen ungetrockneten Chlorstrome. Die sich verflüchtigende Ueberosmiumsäure setzt sich theils in der leeren Vorlage ab, theils wird sie durch vorgelegtes Ammoniakwasser absorbirt. Bei langsamer Chlorentwicklung wird alles Chlor von dem Gemenge aufgenommen, und die Operation ist beendigt, wenn Blasen ins Ammoniakwasser gelangen. WÖHLER (*Pogg.* 31, 161). Weil bei zu raschem Chlorstrome Chlorstickstoff entstehen kann (vergl. JOSS [*J. pr. Chem.* 4, 371]), empfiehlt BERZELIUS statt Ammoniak wässriges Kali. S. auch Trennung (5). Beim Ausziehen des Röhreninhalts mit Wasser lösen sich, je nach der Zusammensetzung des Rohmaterials, die Natriumdoppelsalze von Iridiumchlorid, Osmiumchlorid (welches jedoch theilweise in Ueberosmiumsäure, Osmium, Salzsäure und Kochsalz zerfällt), Rhodiumchlorid, Rutheniumsesquichlorid, Platinchlorid (und Palladiumchlorür), während der Rückstand, aus unzersetztem Osmiumiridium nebst begleitenden Mineralien bestehend, wiederholt mit Kochsalz in Chlor geglüht wird. WÖHLER. BERZELIUS empfiehlt (4) als die beste, damals bekannte Weise. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 4. 467) findet sie vortheilhaft für pulvrige Rückstände und besonders zur Gewinnung des Rhodiums. Vgl. Rhodium. GIBBS empfiehlt sie für Arbeiten im Kleinen. Um größere Mengen behandeln zu können, bringt Er ellipsoidische Porcellangefäße, mit zwei kurzen, weiten Endröhren versehen, in Vorschlag. SCHNEIDER (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 267) wendet einfacher einen großen hessischen Tiegel an, in dessen mit Gyps aufgekitteten Deckel eine Thonpfeife mit der Kopföffnung am Boden des Tiegels zum Einleiten des Chlors und ein Pfeifenstiel zum Ableiten der Ueberosmiumsäuredämpfe eingekittet sind. Das Ableitungsrohr mündet in einen zur Hälfte mit Weingeist gefüllten Glasballon, 1/2 Zoll über dem Weingeist. Der Tiegel darf nur anfangende Glühhitze erreichen und die Kochsalzmischung höchstens zusammensintern. Der wässrige Auszug der letzteren wird mit Chlor behandelt, dann mit Chlorkaliumpulver bis zur Sättigung geschüttelt. Der so gebildete, zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung gewaschene Niederschlag hält Kaliumchloriddoppelsalze von Iridium, Platin und Ruthenium (Osmium und Palladium), während sich fast alles Rhodium, etwas Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei in der Lösung finden. Letztere dient zur Darstellung des Rhodiums. SCHNEIDER. — 5. Man trägt in Antheilen 3 Th. Osmiumiridium in ein in einem Eisentiegel schmelzendes Gemenge von 1 Th. Kalihydrat und 1 Th. chlors. Kali. Die Einwirkung beginnt, sobald das chlors. Kali Sauerstoff entwickelt; die Mischung bräunt sich und schäumt sehr stark, so daß das Feuer gemäßigt werden muß, dann wird sie zäher, wobei sich das Osmiumiridium durch die ganze Masse vertheilt. Jetzt geht die Zersetzung fast ohne weitere Erwärmung fort, bis die Masse schließlich fest und schwarz wird. Bei weiterem Erhitzen entweicht Ueberosmiumsäure. Wasser löst jetzt bei gelindem Erwärmen Osmium und Ruthenium mit pomeranzengelber Farbe zur trüben, bei Luftabschluß zu bewahrenden Flüssigkeit und läßt einen Rückstand, welcher durch Schlämmen in ein das Iridium haltendes, schwarzblaues Pulver und in unzersetztes Osmiumiridium getrennt wird. Letzteres beträgt bei nicht gepulvertem Osmiumiridium 9/10 des ur-

sprünglichen; es wird wiederholt mit Kali und chlors. Kali geschmolzen. FRITZSCHE u. STRUVE (*J. pr. Chem.* 37, 483). CLAUS giebt Weise (5) unter nicht näher bezeichneten Umständen vor (7) den Vorzug, bemerkt jedoch, daß das chlors. Kali seinen Sauerstoff verliert, bevor energische Oxydation beginnt; ferner daß man eine zähe Schmelze erhält, während Salpeter [vergl. (7)] eine leichtflüssige, das Unaufgeschlossene abspülende, dabei leicht abgießbare Schmelze liefert. — 6. Man verflüchtigt durch Rösten das meiste Osmium und Ruthenium, schmelzt den Rückstand mit 4 Th. Salpeter in irdenem Tiegel und zieht durch siedendes Wasser osmiums. und überosmiums. Kali nebst Spuren von Ruthenium aus. Dem Unlöslichen entziehen Salpetersalzsäure und hierauf Wasser Iridiumchlorid und Kaliumiridiumchlorid; der noch bleibende Rückstand wird nach (4) auf Rhodium und Iridium verarbeitet. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 385). — 7. Man schmelzt je 90 g gereinigtes und gepulvertes Erz mit 180 g Salpeter und 90 g Kalihydrat in einem (schmiedeeisernen oder) Silbertiegel von 1 l Inhalt 1 bis 1½ Stunden bei starker Rothglühhitze, gießt die Schmelze vorsichtig von unangegriffenem Erz in eine Eisenschale ab, und wiederholt das Schmelzen mit neuem Erz. Die Rückstände werden 2 bis 3 Mal wieder auf dieselbe Weise behandelt. Zuletzt bleiben so von 420 g ausgelesenem Osmiumiridium nur 30 g zurück. Die grob gepulverten Schmelzkuchen werden (bei den genannten Mengen) mit 14 l Wasser in einer verschließbaren Flasche bis zum Auflösen geschüttelt und im Dunkeln zum Absitzen hingestellt. Nach vier Stunden wird die klare, sehr tief orangefarbene Lösung vom Bodensatz abgehoben. Sie riecht nur schwach nach Ueberosmiumsäure, hält freies, salpetrigs., osmiums., rutheniums. und salpeters. Kali nebst etwas freier Ueberosmiumsäure und wird auf Ruthenium und Osmium bearbeitet. Der pulvrige, sammetschwarze, etwas krystallische Bodensatz besteht hauptsächlich aus Iridiumoxyd und saurem iridiumsauren Kali mit Antheilen von Rutheniumsesquioxyd, Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren von Kupferoxyd und Palladiumoxydul, welche sämmtlich in Säuren löslich sind, ferner aus einem in Säuren unlöslichen Rest von Iridium-, Rhodium- und Platinoxyd nebst wenig Unaufgeschlossenem. Dieser ganze Bodensatz wird wieder wie oben mit Kali und Salpeter geschmolzen, worauf Wasser wieder eine dunkle Lösung und einen schwarzen Rest liefert. Letzterer hält zwar noch ¼ des im Erze enthaltenen Rutheniums, doch ist es nicht rathsam ihn nochmals dem oxydirenden Schmelzen zu unterwerfen, da nur bei Gegenwart von verhältnißmäßig viel Osmium und Ruthenium das Iridium im Rückstande bleibt, während es sonst (besonders bei körnigen Erzen) großentheils als iridiums. Kali in die wässrige Lösung geht, dieselbe grünlich, ja tief blau färbend. CLAUS (*Beitr.* 6. — *N. Petersb. akad. Bull.* 4, 469, 475). Während CLAUS (*Beitr.* 7) so bei 2-maligem Schmelzen 325 g sibirisches Osmiumiridium fast völlig aufschloß, konnte GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 31, 68) bei gleichem Verfahren aus 500 g rohem pulvrigen californischen Erz nur 200 g in Wasser und Säuren löslich erhalten. Unterwirft man aber das rohe Erz der vorläufigen Reinigung (3), so lassen sich 600 g Osmiumiridium auf einmal in einer abgeschnittenen Quecksilberflasche aufschließen. Gegen CLAUS' weiteres Verfahren bemerkt GIBBS, daß es beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser nicht möglich sei, sich vor den Ueberosmiumsäuredämpfen zu schützen, auch erfordere die spätere Destillation der wässrigen Auszüge (s. Ruthenium) sehr große Retorten. Daher zerschlägt GIBBS die Schmelze und kocht sie wiederholt mit Wasser und $^1/_{10}$ Maß Weingeist in einem eisernen Kessel, bis sie

zergangen ist. Hierbei wird das überosmiums. Kali zu osmiumsaurem, das rutheniums. Kali zu unlöslichen Oxydhydraten reducirt. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit und des leichten, aus schwarzen Oxyden bestehenden Bodensatzes bleibt ein Rückstand von noch unzersetztem Erz, etwas Iridiumoxyd, Eisenoxyd vom Tiegel u. a., welcher dann nochmals mit Kali und Salpeter zu schmelzen ist. Die klare Lösung hält nur Osmium, die schwarzen Oxyde sind aber nicht osmiumfrei. Sie werden mit heißem Wasser und Weingeist gewaschen und auf die übrigen Platinmetalle (auch auf Ruthenium) verarbeitet (III, 1285 [2]). GIBBS. — 8. Das nach (2) vorläufig gereinigte und mittelst Zink gepulverte Erz wird mit 3 Th. Bariumhyperoxyd und 1 Th. salpeters. Baryt oder auch mit 5 Th. Bariumhyperoxyd [oder mit salpeters. Baryt allein (*Technologiste* 1874, 194)] sehr innig gemischt und in einem irdenen Tiegel eine Stunde lang fast auf Silberschmelzhitze erhitzt. Die schwarze Masse wird sehr fein gepulvert, um später mit Salpetersalzsäure behandelt zu werden [III, 1287 (4)]. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 431). CLAUS bemerkt hinzu, daß die aus der Lösung dargestellten Metalle zur Gewinnung des Rutheniums nochmals, und zwar nach (7) behandelt werden müssen, so wie daß mit dem als schwefels. Salz zu entfernenden Baryt ein Theil der Platinmetalle herausfällt. Jedenfalls ist nach (8) die größte bisher dargestellte Iridiummasse von DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 78, 1502 u. 1509) gewonnen. — 9. Man schmelzt die rohen Platinrückstände ohne weitere Vorbereitung mit 3 Th. eines Gemenges von gleichen Th. Soda und Salpeter in dickwandigen eisernen Tiegeln etwa 1 Stunde bei lebhafter Rothgluth, zieht die ausgegossene Masse mit Wasser aus, wobei Osmium [und Ruthenium?] in Lösung gehen, behandelt den Rückstand mit Salpetersalzsäure, verdampft die Lösung, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf; fällt bei etwa 70° mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die Sulfide mit Vitriolöl, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, löst nach dem Verdünnen und Auswaschen die rückständigen Sulfide in Salpetersalzsäure und trennt nach einer der folgenden Weisen. GUYARD (*Compt. rend.* 56, 1177; *J. B.* 1863, 290). — 10. Natürliches Osmiumiridium, unter Natronlauge durch einen Platindraht mit dem +Pol von 2 Elementen in Verbindung gebracht, liefert nach kurzer Zeit eine tief orangegelbe Lösung von osmiums. und rutheniums. Natron. Allmählich schwärzt sich der —Pol durch reducirtes Metall. Das übrigbleibende Osmiumiridium liefert mit Salpetersalzsäure eine grüne, beim Erhitzen rothgelb werdende Lösung, die reichlich Iridium hält. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 146, 376; *J. B.* 1868, 193).

Trennung. — 1. Das durch Aufschließen (7) erhaltene schwarze Pulver wird mit Salpetersalzsäure (am besten in einem Luftstrome, CAREY LEA) destillirt, wobei viel Ueberosmiumsäure übergeht; zugleich löst sich fast alles bis auf wenig unreines Rhodiumoxyd. Die in Porcellanschalen stark eingeengte Lösung wird a. (bei Platinrückständen) mit conc. Salmiaklösung einige Tage hingestellt, und der Niederschlag mit verdünnter Salmiaklösung ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. So lösen sich Kupfer-, Eisen- und Chromchlorid, während die Ammoniumplatinmetallchloride bleiben. Aus diesen zieht wenig Wasser Ruthenium- und

etwas Iridiumsalz; der Rückstand besteht aus Iridium- und etwas Platinsalmiak. Das Filtrat wird erhitzt und durch etwas Ammoniak fast alles Ruthenium als schwarzer flockiger Niederschlag ausgefällt, zur Darstellung des Rutheniums dienend. Die Flüssigkeit wird zur Trockne abgeraucht und mit dem Iridiumsalmiak auf Iridium (s. u.) verarbeitet. CLAUS (*Beitr.* 8). — b. Bei reinem Osmiumiridium scheidet die eingeengte Salpetersalzsäurelösung beim Stehen platinhaltiges Kaliumiridiumchlorid ab; aus der Mutterlauge wird noch vorhandenes Iridium mit Salmiakpulver gefällt. Nach längerer Zeit versetzt man das Filtrat mit viel Salmiakpulver, wobei nach einiger Zeit alles zum braunen Krystallbrei gesteht, welcher mit verdünnter Salmiaklösung, dann mit schwachem Weingeist gewaschen, reines braunes Salz $4NH^4Cl,Ru^2Cl^6$ liefert. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 4, 476). — Den so erhaltenen Iridiumsalmiak, so wie den bei Darstellung von Rhodium (III, 1257) gewonnenen, erhitzt man (*Beitr.* 12) mit 12 Th. Wasser und trennt zuerst das Platin nach III, 1060 (7). Für größere Arbeiten zieht CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 146) schweflige Säure (statt Schwefelwasserstoff) als Reductionsmittel vor. Das Filtrat vom Platinsalmiak hält jetzt $6NH^4Cl,Ir^2Cl^6,3H^2O$. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Iridium wieder in Chlorid übergeführt und fällt als schwarzer Iridiumsalmiak nieder, während das Rhodium gelöst bleibt. Das Iridiumsalz wird nochmals mit Schwefelwasserstoff reducirt und nach Zusatz von etwas Salmiak als $6NH^4Cl,Ir^2Cl^6,3H^2O$ in großen Säulen und völlig rein erhalten. CLAUS (*Beitr.* 12). CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 38, 81) verfährt beim Aufschließen und Trennen fast ganz wie CLAUS, nur reducirt Er die siedende, wässrige Lösung des platin-, rhodium- und rutheniumhaltigen Iridiumsalmiaks mit Oxalsäure [III, 1060 (6)], wobei der Platinsalmiak nicht angegriffen wird, oxydirt das Iridiumsesquichlorid wieder zu Chlorid mit Salpetersalzsäure und erhält nach dem Waschen des abgeschiedenen Iridiumsalmiaks mit einem Gemisch von 2 Th. Salmiaklösung und 3 Th. Wasser das Salz rein. Nach GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 342) ist der schwache Punct in CLAUS' Verfahren die Trennung des Rutheniums vom Iridium, weil $2KCl,IrCl^4$ und $4KCl,Ru^2Cl^6$ einander sehr ähnlich sind und dieselbe Löslichkeit in Wasser, Salmiak- und Chlorkaliumlösung zeigen. Durch reducirende Mittel geht Ru^2Cl^6 wahrscheinlich in $RuCl^2$ über, dessen Doppelsalze wie $6KCl,Ir^2Cl^6,H^2O$ und $6NH^4Cl,Ir^2Cl^6,3H^2O$ leicht in Wasser löslich sind. Der Theil des Rutheniums, der als $2KCl,RuCl^4$ vorhanden ist, läßt sich dagegen leicht durch kalte starke, aber nicht gesättigte Chlorkaliumlösung auflösen. Auch das Rhodiumsalz $6NH^4Cl,Rh^2Cl^6,3H^2O$ ist ganz unlöslich in starker Salmiaklösung, während schwache Salmiaklösung die Salze $2KCl,IrCl^4$ und $4KCl,Ru^2Cl^6$ reichlich aufnimmt. GIBBS. — 2. Die durch Aufschließen (7, Schluß) erhaltenen schwarzen Oxyde werden mit allmählich zugesetzter, starker Salzsäure destillirt, um das Osmium als Ueberosmiumsäure zu entfernen. Durch die sich entwickelnde Wärme geht ein Theil derselben sogleich in die Vorlage über. Letztere ist (mit Hülfe von weiten Röhren, um das Verstopfen zu verhüten) völlig dicht mit der Retorte und andererseits mit 2 oder 3 Woulff'schen Flaschen verbunden, die starke Kalilauge und etwas Weingeist halten. Die Destillation wird noch einige Zeit, nachdem sich keine Oeltropfen von Ueberosmiumsäure in dem Retortenhalse mehr zeigen, fortgesetzt. Nach dem Erkalten der Retorte wird die Vorlage sogleich verkorkt und durch Erhitzen im Wasserbade die Säure in die Flaschen getrieben (s. weiteres beim Osmium). Der Retorteninhalt wird zur Trockne verdampft, in heißem Was-

ser gelöst und wiederholt mit Salzsäure eingedampft, bis kein Geruch nach Ueberosmiumsäure mehr bemerkbar ist, dann mit kalt gesättigter Chlorkaliumlösung in reichlichem Ueberschuß versetzt, wobei Eisenchlorid und Palladiumchlorür in Lösung bleiben, während sich Kaliumchloriddoppelsalze von Iridium, Ruthenium, Rhodium und Platin abscheiden, die mit gesättigter Chlorkaliumlösung gewaschen werden. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 31, 70). Die Doppelchloride, welche noch Erzunreinigkeiten, einige ungelöste Oxyde und etwas Eisen enthalten können, zerreibt man zu feinem Pulver, kocht sie mit 4 bis 5 Th. Wasser in einer tiefen Porcellanschale unter allmählichem Zusatz von salpetrigs. Natron und unter schwachem Alkalisiren mit Soda, bis, nach Anwendung von höchstens $^1/_2$ Th. salpetrigs. Natron auf 1 Th. der Doppelchloride, letztere sich größtentheils mit olivengrüner Farbe gelöst haben. Bei größeren Mengen wiederholt man vortheilhaft die Operation. Hierbei bleiben hauptsächlich Eisenoxyd und Erzbeimengungen, während Iridium und Rhodium als Sesquichloride, Ruthenium theils als Sesquichlorid, theils als Chlorür, Platin als Chlorid in das Filtrat gehen. Beim Erkalten scheidet sich wenig iridiumhaltendes Kaliumplatinchlorid ab. Das Filtrat wird mit etwas salpetrigs. Natron (nicht Kali) gekocht, bis die Flüssigkeit hellorangefarben erscheint, dann kochend mit Schwefelnatrium in solchem Ueberschuß versetzt, daß sich ein Theil der gefällten Schwefelmetalle wieder auflöst und schließlich nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure deutlich sauer gemacht. So wird alles Rhodium, Ruthenium (s. dieses) und Platin abgeschieden. Das Filtrat, welches nur Iridium als salpetrigs. Natrondoppelsalz hält, giebt beim Kochen mit starker Salzsäure leichtlösliches Natriumiridiumchlorid. Nach Zusatz reiner starker Salmiaklösung dampft man zur Trockne, wäscht den trocknen Rückstand von Iridiumsalmiak zuerst mit Wasser, dann mit kalter, starker Salmiaklösung, pulvert ihn und krystallisirt aus siedendem Wasser um. So dargestellt ist das Salz chemisch rein. Diese Trennungsweise setzt vollständig osmiumfreie Doppelchloride voraus. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 353). — 3. Man reibt die nach Trennung (2) erhaltenen Doppelchloride zu feinem Pulver, übergießt mit siedendem Wasser, versetzt mit nicht mehr salpetrigs. Natron, als nöthig, um $IrCl^4$ zu Ir^2Cl^6 zu reduciren, und hält die Lösung neutral durch vorsichtig zugesetzte Sodalösung. Gewöhnlich bleibt alles Kaliumplatinchlorid ungelöst. Nach dem Erkalten, Filtriren und Waschen mit möglichst wenig Wasser hält das Filtrat hauptsächlich $6KCl,Ir^2Cl^6$, $6KCl,Rh^2Cl^6$, $4KCl,Ru^2Cl^6$ und $2KCl,RuCl^4$ nebst unbedeutenden Mengen $2KCl,PtCl^4$. Man versetzt jetzt die Flüssigkeit vorsichtig mit wässrigem Luteokobaltchlorid (III, 485), so lange sich ein ledergelber, sich schnell absetzender Niederschlag bildet und wäscht denselben zuerst durch Decantiren, dann mit siedendem Wasser, zuletzt mit siedender verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag hält $[12NH^3, Co^2].Cl^6,Ir^2Cl^6$ und $[12NH^3, Co^2].Cl^6,Rh^2Cl^6$ und ist völlig frei von Ruthenium und Platin. Die Flüssigkeit (s. Ruthenium) hält $[12NH^3, Co].Cl^6, 3RuCl^4$ und $[12NH^3, Co^2].Cl^6, 3PtCl^4$ nebst $4KCl,Ru^2Cl^6$, welches letztere Salz sich mit Luteokobaltchlorid nicht umsetzt. Die Luteokobaltchlorid-, Iridium- und Rhodiumdop-

pelsalze werden mit starker Kalilauge gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt; das sich abscheidende schwarze Pulver löst sich dann leicht auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, die Lösung wird zur Trockne verdampft und durch kochenden absoluten Weingeist das Kobaltchlorür ausgezogen. Aus dem Rückstande werden Iridium und Rhodium mit salpetrigs. Natron und Schwefelnatrium nach (2) getrennt. Das Schwefelrhodium liefert beim Glühen reines Rhodium. — Um weniger Luteokobaltchlorid zu brauchen, zerreibt man die gemischten Kaliumdoppelchloride zu feinem Pulver und zieht mit in Antheilen zugesetztem, kaltem Wasser alles Rhodium als $6KCl,Rh^2Cl^6$, alles Ruthenium als $2KCl,RuCl^4$ und $4KCl, Ru^2Cl^6$ nebst nicht wenig Salz $2KCl, IrCl^4$ und wenig Salz $2KCl, PtCl^4$ aus. Der Rückstand hält fast alles Iridium nebst wenig Platin, nach (2) zu trennen. Das Filtrat wird durch vorsichtig zugesetztes salpetrigs. Natron und Soda reducirt und jetzt durch Luteokobaltchlorid alles Rhodium nebst dem jetzt nur sparsam vorhandenen Iridium wie oben gefällt und behandelt. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 57). — 4. Die durch Aufschließen (8) erhaltene schwarze Masse wird durch sehr langes Kochen mit Salpetersalzsänre von Ueberosmiumsäure befreit, (letztere wird in einer abgekühlten Vorlage verdichtet), dann mit zur Fällung des Baryts genau hinreichender Schwefelsäure versetzt [über ein etwas abweichendes Verfahren s. bei Ruthenium]. Das Filtrat von schwefels. Baryt wird mit überschüssiger Salzsäure verdampft, mit weit mehr festem Salmiak versetzt als nöthig, um alles Iridium zu fällen, bei 60° oder im Wasserbade zur Trockne gebracht, bis aller Säuregeruch verschwunden ist und zunächst mit conc. Salmiaklösung gewaschen, bis das rhodiumhaltige Filtrat farblos geworden, dann noch mit weniger concentrirter Salmiaklösung. So bleibt Iridiumsalmiak mit etwas Ammoniumrutheniumsesquichlorid, welcher nach dem Glühen, zuletzt in Wasserstoff, ein Gemenge (aber keine Legirung) der beiden Metalle läßt, welches an Salpetersalzsäure jede Spur Platin, aber nicht alles Osmium abgiebt. Nach dem Schmelzen mit Kali und Salpeter [s. Aufschließen (7)] und Auswaschen alles rutheniums. Kalis, wird der Rückstand im Kohlentiegel weißgeglüht und dann vor dem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse im Kalkofen (III, 1062) geschmolzen, zuerst mit überschüssigem Sauerstoff, bis alle Ueberosmiumsäure verschwunden, zuletzt unter einem Gasdruck von wenigstens 4 bis 5 cm Quecksilber. Um 25 g Iridium zu schmelzen, sind wenigstens 200 bis 300 l Sauerstoff und die doppelte Menge Wasserstoff nöthig. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 431). Ueber Vorrichtungen, um größere Mengen Iridium zu schmelzen s. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 86). Nach einer vorläufigen Mittheilung (*Technologiste* 1874, 194) destillirten DEVILLE u. DEBRAY zur Darstellung des Iridiums, aus welchem die Normalmeter gefertigt wurden, das mit salpeters. Baryt aufgeschlossene Osmiumiridium mit Salpetersäure um die Ueberosmiumsäure zu entfernen, schlugen aus der rothen rückständigen Flüssigkeit das Iridiumoxyd durch Baryt nieder, lösten dasselbe in Salpetersalzsäure und fällten das Iridium nebst etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium durch Salmiak. Der daraus gewonnene rohe Iridiumschwamm wurde mit Salpeter geglüht. Durch Ausziehen mit Wasser entfernte man das rutheniums. Kali. Der Rückstand wurde mit Blei geschmolzen, das Blei durch Salpetersäure, das Platin durch Salpetersalzsäure entfernt. — 5. Die (nach 2, vorläufige Reinigung) gereinigten, gepulverten und im Sauerstoffstrome von viel Osmium

befreiten Platinrückstände werden nach (4) aufgeschlossen; die dunkelbraune Lösung der Doppelchloride, mit etwas Salzsäure und 1/4 Vol. gewöhnlicher Salpetersäure versetzt, wird bis auf 1/3 abdestillirt und die entweichende Ueberosmiumsäure in Ammoniak aufgenommen. [Claus (*N. Petersb. akad. Bull.* 4, 474) verwirft die Anwendung von Ammoniak, weil die große Menge Ammoniaksalz die Darstellung des Osmiums sehr erschwert]. Die noch heiße Lösung der Doppelchloride wird nach (1) mit Salmiak behandelt, der Platin und Ruthenium haltende Iridiumsalmiak getrocknet und dann mit 1 1/2 Th. Liebig'schem Cyankalium im geräumigen Porcellantiegel zusammengeschmolzen. Die nach 10 bis 15 Minuten völlig flüssige Masse (vergl. unten) wird in eine Porcellanschale ausgegossen, nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt. Das gelbe Filtrat wird zuerst mit schwacher Salzsäure, zur Zersetzung des Cyankaliums, dann mit Kupfervitriollösung versetzt; der violette, größtentheils aus Platin- und Iridiumcyankupfer bestehende Niederschlag wird durch Decantiren mit siedendem Wasser gewaschen (aus kaltem setzt er sich schlecht ab, Birnbaum) und mit kochendem Barytwasser zersetzt. Dabei bilden sich Platin- und Iridiumcyanbarium und Kupferoxyd. Nach dem Abscheiden des Barytüberschusses durch Kohlensäure, scheidet sich beim Eindampfen und Erkalten zuerst alles Bariumplatincyanür ab; dann erst krystallisirt Bariumiridiumsesquicyanid, in der Mutterlauge findet sich wenig Rutheniumcyankalium. Da das Iridiumsalz nicht, das Rhodiumsalz dagegen beim Kochen mit Essigsäure unter Abscheidung von Rhodiumsesquicyanid zersetzt wird, so läßt sich ersteres leicht von einem etwaigen Rhodiumgehalt befreien. Martius (*Cyanverbind. d. Platinmetalle*, Göttingen 1860, 6; 31, 34). Statt mit Cyankalium zu schmelzen, digerirt Birnbaum (*Bromverbind. d. Irid.*, Göttingen 1864, 12) die Doppelchloride mit Cyankaliumlösung, bis sie gelb erscheinen, wobei nach III, 1061 (9) das meiste Platin ungelöst bleibt. Nach Sadtler (*Iridium Compounds*, Göttingen 1871, 16) erhält man beim Schmelzen mit Cyankalium nur geringe Ausbeute, weil die erforderliche hohe Temperatur das Cyaniridiumbarium wieder zerstört. Er bringt daher etwas Cyankalium zum Schmelzen und trägt ein Gemenge von unreinem Iridiumsesquioxyd mit feingepulvertem Cyankalium in Antheilen ein. Aus der siedenden Lösung des Bariumiridiumsesquicyanids fällt salpeters. Quecksilberoxydul das unlösliche weiße Quecksilbersalz, welches, mit heißem Wasser gewaschen, durch heftiges Glühen reines, sehr fein zertheiltes Iridium liefert. Birnbaum. Auch kann man das Bariumiridiumsesquicyanid im Porcellantiegel glühen und den Baryt mit siedendem Wasser ausziehen. Sadtler. — 6. Die mittelst Zink und Salmiak (s. Rhodium) gereinigten Platinrückstände werden nach (4, Aufschließen) behandelt, die übergehende Ueberosmiumsäure in Wasser aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff als Schwefelosmium gefällt. Die aufgeschlossene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und in der Siedhitze ein starker Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wodurch Platin, Palladium, Rhodium und Osmium leicht, Ruthenium weniger leicht, gefällt werden. Das Iridium wird zu Sesquichlorid reducirt und erst nach langer Einwirkung gefällt. Man unterbricht daher das Einleiten von Schwefelwasserstoff, sobald sich auf den schwarzen Schwefelmetallen das hellorangegelbe Schwefeliridium auszuscheiden beginnt, und gewinnt durch Eindampfen und

zweimaliges Umkrystallisiren ganz reines Salz $6NaCl,IrCl^6,24H^2O$, woraus durch Einleiten von Chlor und Zusatz von Salmiak reiner Iridiumsalmiak gewonnen wird. BETTENDORFF (*Niederrhein. Sitzungsber.* 1872, 9). — 7. Das nach (4, Aufschließen) dargestellte Kaliumiridiumchlorid, welches noch etwas Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium hält, wird in so viel kochendem Wasser gelöst, daß sich beim Erkalten keine Doppelsalze mehr abscheiden, und die Lösung in einem Glaskolben, der nur zur Hälfte davon gefüllt ist, bei 40 bis 50° oder im directen Sonnenlicht durch Wasserstoff reducirt. Hierbei scheiden sich die übrigen Metalle zuerst als solche ab, während das Iridium größtentheils nur in Sesquichlorid übergeht. Die Metallabscheidung nimmt je nach der Menge des Materials 2 bis 8 Tage in Anspruch; sie kann als beendigt betrachtet werden, wenn eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit olivengrün erscheint, durch Zusatz von Kali entfärbt und dann erst nach langer Zeit gebläut oder gefällt wird. Die jetzt filtrirte Lösung scheidet bei abermaligem Behandeln mit Wasserstoff oft quadratzollgroße, spröde Blätter oder Dendriten von reinem Iridium ab. Um die bei Gegenwart der Platinmetalle beim Einströmen von Luft leicht entstehende heftige Explosion zu vermeiden, muß der Wasserstoff, bevor der Apparat auseinandergenommen wird, durch Kohlensäure verdrängt und der entweichende Wasserstoff durch Wasser abgesperrt werden. SCHNEIDER (*Ann. Pharm. Suppl.* 5, 267). — 8. Die grüne, von Rhodium nach III, 1259 befreite Lösung, welche alles Iridium hält, wird zuerst in einer Platinschale, dann im Porcellantiegel von überschüssiger Schwefelsäure befreit, und endlich der Tiegel mit dem Rückstande in einem hessischen Tiegel stark geglüht, wobei sich schwefels. Natron und Iridiumsesquioxyd bilden. Letzteres bleibt beim Auskochen rein zurück. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 146, 282). — 9. Man reducirt das III, 1280 erwähnte rohe Iridiumoxyd durch Glühen im Kohlentiegel, wäscht es mit siedendem Wasser aus und erhitzt das getrocknete Pulver mit conc. Schwefelsäure. Aus dem darauf gewaschenen Metall zieht Salpetersalzsäure das Platin und etwas Rhodium; das übrige Rhodium läßt sich, obwohl schwierig, durch lange fortgesetztes Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali bei dunkler Rothgluth entziehen [besser wohl durch Aufschließen mit Kochsalz und Chlor (III, 1257 und 1282)]. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 84). — Siehe ferner III, 1057 — 1061 und bei Ruthenium und Osmium.

Eigenschaften. Bleibt beim Glühen des Iridiumsalmiaks als graues Pulver; bei der Reduction durch Wasserstoff als eine dem Platinschwamm ähnliche Masse von 15,8629 spec. Gew. BERZELIUS. — Bereitet man Iridiumsesquioxyd durch Glühen des Kaliumiridiumchlorids mit überschüssigem kohlens. Kali, wäscht dasselbe mit Wasser und Salzsäure aus, preßt zwischen Fließpapier, bis es halb trocken ist, trocknet dann völlig ohne Pressen und setzt die zusammenhängende Masse in einem bedeckten Tiegel einer halbstündigen Weißglühhitze aus, so bleibt das Iridium als eine dem Platin im Ansehen ähnliche, zusammenhängende, schwierig zerbrechliche Masse, unter dem Hammer zerbröckelnd, und zu Pulver zerreibbar, mit dem Polirstahl bei gelindem Druck polirbar, von 15,588 spec. Gewicht, in der durch Sauerstoff angefachten Aetherflamme nicht schmelzbar, aber darin mehr silberweiß werdend. BERZELIUS. — VAU-

QUELIN schmolz es nur in sehr kleinen Mengen auf der Kohle durch Sauerstoff zu einem etwas ductilen Korn. — CHILDREN (*Schw.* 16, 365) schmolz es durch Seine galvanische Batterie zu einem weißen, sehr glänzenden, spröden, noch etwas porösen Kügelchen von 18,68 spec. Gewicht. Dieses hielt vielleicht Platin. BERZELIUS. — Vor dem Knallgasgebläse auf Kohle läßt sich 1 g Iridium zu einer blanken Kugel schmelzen, welche aber Gas zu absorbiren scheint, da sie beim Erstarren Auswüchse und im Innern Höhlungen bekommt. Ihre Farbe steht zwischen der des Silbers und Zinns; sie ist etwas krystallisch, von 15,93 spec. Gewicht, härter als Eisen, und so spröde, daß sie unter dem Hammer in kleine Stücke von feinkörnigem Bruche zerspringt. BUNSEN (*Pogg.* 41, 207). Hierbei konnte das Iridium aus der Kohle Silicium aufnehmen. BERZELIUS. HARE (*Sill. Am. J.* [2] 2, 365) schmolz u. a. von WÖHLER dargestelltes reines Iridium vor dem Knallgasgebläse auf einer Kalkunterlage und fand das geschmolzene Metall vom Korn des weichen Gußstahles, von der Farbe des Antimons und politurfähig. Es ließ sich unter dem Hammer etwas breit schlagen, zersprang jedoch bei längerem Hämmern. Das spec. Gewicht betrug bei mehreren Proben 21,83. Nach DEVILLE u. DEBRAY ist Iridium nach dem Osmium und Ruthenium das schwerschmelzbarste Platinmetall, schmilzt jedoch vor dem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse kilogrammweise. Das Metall ist rein weiß, dem polirten Stahl an Glanz ähnlich, in der Kälte spröde wie ein krystallisches Metall, in der Weißgluth etwas hämmerbar, von 21,15 spec. Gew., nicht flüchtig. — Auf glasirtem Porcellan eingebranntes Iridiumschwarz verflüchtigt sich im Porcellangutofenfeuer fast vollständig. ELSNER (*Chem. techn. Mitth.* 1857 u. 1858, 36; *J. B.* 1866, 36). — Den bedeutenden Unterschied im spec. Gew. des natürlichen (und des geschmolzenen) Iridiums von dem des pulvrigen leitet BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 61, 1) von einer Allotropie her. — Obgleich Iridium bis jetzt nicht in Krystallen erhalten wurde, schließt G. ROSE (*Berl. Akad. Ber.* 1849, 98; *J. B.* 1849, 14) aus der Krystallform des Osmiumiridiums auf Isomorphismus und hexagonale Krystallform beider Metalle. S. Osmiumiridium.

Iridiummohr. — Bei längerem Erwärmen einer Lösung des schwefels. Iridiumoxyds in Weingeist erhält man ein schwarzes, dem Platinmohr ähnliches Pulver, welches zwar den Weingeist in Essigsäure verwandelt, aber im Weingeistdampf nicht erglüht. Setzt man dagegen das Gemisch von schwefels. Iridiumoxyd und Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlichte aus, erhitzt den abgeschiedenen Mohr mit viel Wasser fast bis zum Sieden und trocknet ihn bei 100°, so zeigt er sich viel zündender als Platinmohr. Die kleinsten Stäubchen dieses Iridiummohrs auf Papier gebracht, welches mit Weingeist befeuchtet ist, erglühen unter Zischen und nehmen dabei die graue Farbe des geglühten Iridiums an. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 465). Auch durch Digestion von Iridiumsesquichlorid und -Oxyd mit Ameisensäure erhält man Iridiummohr, sehr leicht in Salpetersalzsäure löslich. BERZELIUS (*Lehrbuch*). — Dampft man die Lösung des Iridiumsulfids in Salpetersalzsäure bis zum Syrup ab, mischt diesen mit der doppelten Menge von 80-proc. Weingeist, überzieht damit Glas und glüht dieses, so bleibt eine zarte spiegelnde Decke von Iridium, welche ebenfalls zündende Kraft zeigt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 276).

Das pulvrige Iridium (und die Oxyde) dienen als vorzüglichste rein schwarze Farbe auf Porcellan. FRICK (*Pogg.* 31, 17).

Iridium ist *2-, 4- und* (vielleicht) *6-werthig.* — Atomgewicht = 198. BERZELIUS (*K. Vet. Akad. Handl.* 1828, 58; *Pogg.* 13, 435) reducirte in Chlor gelinde geglühtes Kaliumiridiumchlorid durch Wasserstoff. Aus dem Iridiumsalz und dem Chlorverlust berechnet sich Ir = 198,04 (KCl = 74,594; Cl = 35,457; O = 16).

Verbindungen des Iridiums.

Das nicht durch Weißglühen weiß und dicht gewordene Metall oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft, das compactere weit schwieriger.

das geschmolzene nicht. — Es löst sich nicht in Salzsäure, Salpetersäure, in verdünnter oder conc. Schwefelsäure und nicht in Salpetersalzsäure. Doch lösen sich der durch Ameisensäure abgeschiedene Iridiummohr und das mit viel Platin legirte Iridium, letzteres in geringer Menge, in Salpetersalzsäure. Beim Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali, bei Luftzutritt auch beim Schmelzen mit Kalihydrat oder kohlens. Alkali oxydirt sich das Iridium zu Sesquioxyd. Reines Iridium giebt beim Schmelzen mit Salpeter eine schwarzgrüne Masse, welche sich in Wasser mit indigblauer Farbe löst. Ist die beim Schmelzen mit Kali und Salpeter gebildete Masse braun und löst sie sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe, so hält das Iridium viel Ruthenium. Claus. — Chlor verwandelt bei anfangender Glühhitze theilweise in Sesquichlorid; ist das Metall feingepulvert und mit Chlorkalium, -Natrium oder -Barium gemengt, so bildet sich Chlorid.

Iridium und Sauerstoff.

A. *Iridiumoxydul.* IrO? — 1. Das Chlorür bildet nach Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1828, 69) beim Kochen mit ziemlich conc. Kalilauge ein schwarzes schweres Pulver, sehr wenig durch kochende Säuren angreifbar. Die Existenz von Berzelius' Chlorür ist jedoch nach Claus (*J. pr. Chem.* 39, 107) zweifelhaft. S. III, 1300. — 2. Das Oxydul findet sich nach Claus (*Ann. Pharm.* 107, 136) in verschiedenen chlorhaltigen und chlorfreien schwefligs. Doppelsalzen (III, 1308) und läßt sich daraus durch Erhitzen mit kohlens. Kali im Kohlensäurestrom bei nicht zu starker Hitze erhalten. Ob aber diese Doppelsalze Oxydul halten, ist keineswegs entschieden. S. M. J.

Das Hydrat erhielt Berzelius (*a. a. O.*) als graugrüne, voluminöse Fällung durch Versetzen des Kaliumiridiumchlorürs mit nicht überschüssigem (sonst löst sich das Hydrat wieder) kohlens. Kali, am leichtesten aber durch Verdunsten des Natriumiridiumsesquichlorids mit Chlorkalium, wo sich Kaliumiridiumchlorid abscheidet, während Chlorürsalz gelöst bleibt, und durch Fällen des Filtrats mit nicht überschüssigem kohlens. Kali in gelinder Wärme.

B. *Iridiumsesquioxyd.* Ir^2O^3. — a. *Wasserfreies. Bildung* s. oben, Verbind. d. Iridiums. — Man erhitzt Kaliumiridiumchlorid mit 2 Th. kohlens. Kali oder Natron in einem bedeckten Silber- oder Porcellantiegel [am besten in einem Kohlensäurestrom, Claus (*J. pr. Chem.* 39, 104)], bis der Boden gelinde glüht. — Hierbei entwickelt sich ein Gemenge von 1 Maß Sauerstoff und 8 Kohlensäure: $2(2KCl,IrCl^4) + 4Na^2.O^2.CO = Ir^2O^3 + 8NaCl + 4KCl + 4CO^2 + O$. — Man zieht mit kochendem Wasser aus, welches kein Iridium löst, wäscht auf dem Filter zuerst mit salmiakhaltigem Wasser (reines läßt die Flüssigkeit grünblau und trübe durchs Filter gehen), entfernt den Salmiak durch gelindes Erhitzen und das anhängende Alkali durch eine Säure. — Zartes, blauschwarzes Pulver. Hält Rothglühhitze ohne Zersetzung aus, zerfällt aber über dem Schmelzpuncte des Silbers in Metall und Sauerstoff. Wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temp., unter Wärmeentwicklung (sogar unter Erglühen, Wöhler), zu Metall reducirt; ebenso, unter lebhafter Verpuffung, wenn es mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt wird. Berzelius.

b. *Gewässertes.* — α. *Schwarzes.* — Wird genau wie das Rhodiumoxydhydrat $Rh^2(OH)^6$ (III, 1261) dargestellt, ist entsprechend zusammen-

gesetzt, ebenso unlöslich in Säuren und giebt nur an conc. Salzsäure etwas schwach olivengrünes Sesquichlorid ab. Bei der Darstellung ist Zusatz von etwas Weingeist nöthig, um Oxydation zu verhindern. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 173). — *β. Gelblichgrünes.* — Versetzt man die Lösung eines Doppelsalzes von Iridiumsesquichlorid mit wenig Kali in verschlossenen, mit der Lösung ganz gefüllten Flaschen, so entsteht ein olivengrünlich-gelblicher Niederschlag, welcher sich äußerst leicht zu blauem Oxydhydrat oxydirt. In dem geringsten Ueberschuß von Kali löslich. Beim längeren Stehen an der Luft scheidet auch diese Lösung blaues Oxydhydrat ab. Hält wahrscheinlich 5 At. H^2O. Ueber Einwirkung von Kalk statt Kali siehe unten. CLAUS (*a. a. O.* 175). Aus der kalischen, durch Erhitzen entfärbten Lösung fällen vorsichtig zugesetzte Säuren weißgrünliches, sich sehr bald höher oxydirendes Hydrat *β*. CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 106).

Iridiumsesquioxydsalze. Nur wenige Salze mit Sauerstoffsäuren sind genauer bekannt. Das wasserfreie Sesquichlorid ist unlöslich, das wasserhaltige löslich. Sesquidoppelchloride lassen sich aus den Iridiumchloriddoppelsalzen durch reducirende Mittel (Wasserstoff, durch die erwärmten Lösungen geleitet, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Cyan- und Rhodankalium, Oxalsäure, salpetrigsaures Kali, Weingeist), durch Alkalihydrate, wo gleichzeitig unterchlorigs. Alkalien entstehen, durch längeren Einfluß des Sonnenlichts oder durch Erhitzen erhalten. Umgekehrt gehen wässrige Sesquichloriddoppelsalze bei Einwirkung von Chlor, Salpetersalzsäure oder Salpetersäure in Chloridsalze über. Ganz ähnlich verhalten sich nach BIRNBAUM Sesquibromid- und Bromiddoppelsalze; letztere gehen schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen in Sesquibromidsalze über. — Die Sesquichloridsalze sind meistens grün oder grüngelb und geben ähnlich gefärbte Lösungen. — Schwefelwasserstoff färbt sie nach einiger Zeit braun, scheidet aber keinen Schwefel ab. Beim Erhitzen entsteht braunes Schwefeliridium. H. ROSE. Der Niederschlag ist hellorangegelb. BETTENDORFF. Schwefelammonium fällt braun; ein Niederschlag erfolgt erst beim Erhitzen oder beim Uebersättigen mit einer Säure, in beiden Fällen von brauner Farbe. H. ROSE. — Tetrathionsäure fällt saure Lösungen weinroth, ammoniakalische werden nicht verändert. Zinnchlorür giebt einen Niederschlag, der sich in Kali löst und bei nachherigem Kochen mit Lederfarbe abscheidet (Unterschied von Rutheniumsesquichlorid). Ammoniakalische Zinnchloridlösung fällt blaß ledergelb, wässriges Schlippe'sches Salz mit reichlich Ammoniak ziegelfarben. CAREY LEA. — Jodkalium verändert nicht, bei Gegenwart von Platin oder Palladium wird die Flüssigkeit weit dunkler. CLAUS. Kali fällt einen geringen grünlichen Niederschlag und färbt gelb; beim Erhitzen setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab; nach dem Erkalten färbt sich die Lösung durch Oxydation allmählich schön violettblau. Kali und etwas Weingeist scheiden beim Erhitzen schwarzes Hydrat b, *α* ab; die Flüssigkeit färbt sich beim Erkalten nicht blau. CLAUS. Ammoniak verändert in der Kälte nicht, beim Kochen wird die Flüssigkeit schwarz und

nach langem Stehen dunkelviolettblau. Kohlens. Kali oder Natron verhalten sich wie Ammoniak, doch wird die Flüssigkeit beim Stehen blau, nicht violett. Kohlens. Baryt fällt weder kalt noch heiß das Sesquioxyd. Phosphors. Natron oder Oxalsäure verändern nicht, Borax macht beim Erhitzen graublau opalisirend, der Niederschlag setzt sich aber nicht ab. H. Rose. Salpeters. Quecksilberoxydul fällt gelb, salpeters. Silberoxyd bräunlich weißes Silberiridiumsesquichlorid, welches in Ammoniak weiß wird, ohne sich aufzulösen. H. Rose. Wässriges Luteokobaltchlorid (III, 485) erzeugt einen blaßledergelben Niederschlag von $[12NH^3,Co^2].Cl^6,Jr^2Cl^6$, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich. Gibbs. — Salpetrigs. Kali verändert in der Kälte nicht; kocht man einige Minuten mit überschüssigem salpetrigs. Kali oder läßt längere Zeit stehen, so wird die grüne Flüssigkeit gelb und hält alles Iridium als in Wasser lösliches, in Weingeist unlösliches Doppelsalz. Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein Theil des Iridiums als schneeweiße, schwere Fällung ab, welche in kaltem Wasser nicht, in heißem, sowie in heißer Salzsäure schwer löslich ist. Siedende Salpetersalzsäure bildet allmählich Chlorid. Salpetrigs. Natron, unter denselben Umständen wie salpetrigs. Kali angewandt, bildet ein lösliches orangegelbes Doppelsalz, leicht durch Salzsäure zersetzbar. Die löslichen salpetrigs. Kali- und Natrondoppelsalze werden durch Schwefelalkalimetalle auch beim Kochen nicht gefällt. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 34, 345). — Ferro- und Ferridcyankalium verändern nicht, nur erzeugt ersteres bei längerem Erhitzen eine undeutliche Trübung. H. Rose. Die Lösung von Ferridcyankalium in Natron färbt eine ammoniakalische Iridiumsesquichloridlösung schön gelb und beim Kochen tief weinroth. Carey Lea. — Ameisens. Natron verändert die Lösungen der Iridiumsesquioxydsalze in der Kälte nicht und scheidet beim Erhitzen schwarzes Metall ab. H. Rose.

C. *Iridiumoxyd.* IrO^2. — *Gewässertes.* $IrO^2,2H^2O$. Von Berzelius für ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxyd gehalten. — Bildet sich als schwerer indigblauer Niederschlag beim Kochen von Iridiumsesquichlorid oder Iridiumchloridlösungen mit einem Alkali oder kohlens. Alkali oder mit Borax. Der Niederschlag hält 3 bis 5 Proc. Alkali oder Borax, welche sich durch verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure entziehen lassen. Vergleiche Iridiumoxydsalze. Kaliumiridiumsesquichloridlösung mit wässrigem Kali und Sauerstoff über Quecksilber abgesperrt, färbt sich unter Sauerstoffabsorption und Bildung von Oxyd blau. Claus (*J. pr. Chem.* 39, 104). Je concentrirter die Lösung ist, um so dunkler erscheint der Niederschlag. Claus (*J. pr. Chem.* 32, 488). — Zeigt beim Erhitzen in Kohlensäure plötzliches Erglühen, indem es alles Wasser und zugleich 1 bis 1,5 Proc. Sauerstoff verliert, schwarz und in Säuren unlöslich wird. Es hält zuweilen mehr als 2 At. Sauerstoff auf 1 Iridium. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 179). — In verdünnter Schwefel- und Salpetersäure fast unlöslich. Von Salzsäure wird es langsam, aber vollständig gelöst; die Lösung ist anfangs indigblau, wird darauf chromgrün, endlich durch Erhitzen rothbraun und enthält nun Chlorid. Claus (*J. pr. Chem.* 39, 104). Die blaue Flüssigkeit ist eine Lösung des Oxydhydrats in Salzsäure, da Kali aus ihr blaues Hydrat fällt, die braune hält Chlorid, da sie durch Kali unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigs. Kali

zu Sesquichlorid reducirt wird, die grüne hält ein Gemenge von beiden. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 175).

Iridiumoxydsalze. Nur wenige Oxydsalze sind bekannt. Iridiumchloriddoppelsalze entstehen beim Oxydiren der Iridiumsesquichloriddoppelsalze, bei gelindem Glühen eines Gemenges von feinzertheiltem Iridium mit Chloralkalimetallen im Chlorgase, beim Erhitzen des Hydrats von C oder des iridiumsauren Kalis mit Salzsäure oder Salpetersalzsäure. Auch die verdünnten Lösungen sind tief dunkelroth mit einem Stich ins Braune. Die der Doppelbromide sind blau, und zeigen gegen Alkalien, salpeters. Silberoxyd und Quecksilberoxydul, essigs. Bleioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium genau die unten aufgeführten Reactionen der Doppelchloride. BIRNBAUM (*Bromverbindung des Iridiums*, Göttingen 1864, 29). Das Kalium- und das Ammoniumiridiumdoppelsalz sind schwerlöslich, jedoch leichter löslich als die entsprechenden Platinverbindungen. Das Natriumdoppelsalz ist leicht löslich. — Beim Glühen lassen sie meistens etwas oxydirtes Metall. — Zinn, Zink, Eisen und viele andere Metalle, jedoch nicht Gold und Platin, fällen unter Entfärbung der Lösung das Iridium unvollständig als schwarzes Pulver. TENNANT. So wirkt auch Wasserstoff, obgleich sehr langsam. BRUNNER (*Pogg.* 122, 153; *J. B.* 1864, 125). Vgl. Trennung (7). Ameisens. Natron reducirt erst bei langem Erhitzen. H. ROSE. Reduction zu Sesquichlorid bewirken: schweflige Säure, FREMY; Schwefelwasserstoff, CLAUS; Cyankalium, WÖHLER u. MUCKLÉ; Rhodankalium, CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 132); salpetrigs. Alkalien, GIBBS; Oxalsäure, H. ROSE, CAREY LEA; Gerbsäure, TENNANT, CLAUS; [Gallussäure wirkt nicht, FISCHER (*Schw.* 53, 117)]; Weingeist, CLAUS (*Beitr.* 62); Alkalien, und zwar unter Bildung von unterchlorigs. Alkali, CLAUS, und wahrscheinlich noch viele andere Reductionsmittel. Auch Erhitzen bewirkt Reduction; bei Gegenwart von Ruthenium wird die Flüssigkeit beim Kochen trübe. CLAUS (*Beitr.* 15). — Schwefelwasserstoff färbt zuerst olivengrün unter Abscheidung von Schwefel und fällt erst nach längerer Zeit etwas braunes Schwefeliridium. Schwefelammonium fällt braunes Schwefeliridium, im Ueberschuß des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen oder bei Zusatz von Säuren wieder niederfallend. — Jodkalium entfärbt anfangs, allmählich färbt sich die Lösung dunkler und scheidet nach 24 Stunden (beim Erhitzen sogleich) Iridiumjodid ab. CLAUS. — Zinnchlorür fällt hellbräunlich. H. ROSE. Eisenvitriol entfärbt, VAUQUELIN, beim Erhitzen, ohne Iridium abzuscheiden. CLAUS. — Salpeters. Silberoxyd erzeugt einen dunkelblauen, sich rasch entfärbenden Niederschlag, salpeters. Quecksilberoxydul einen hellockergelben, essigs. Bleioxyd einen graubräunlichen, welche alles Iridium halten. CLAUS. Cyankalium ist ohne fällende Wirkung; bei Gegenwart von Palladium fällt es aus der neutralen Lösung weißgelbes Cyanpalladium. —Kali färbt unter Reduction zu Sesquichlorid olivengrün und scheidet dunkelkirschrothes krystallisches Kaliumiridiumchlorid ab, welches sich später mit olivengrüner Farbe löst. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit zuerst heller, fast farblos, dann rosenroth, violett und endlich unter Sauerstoffabsorption und Bildung von Hydrat C blau. CLAUS. Dampft

man ab und nimmt mit Wasser auf, so bleibt blaues Oxyd, und der Auszug ist farblos. In schwefels. Iridiumoxyd bringt Kali diese Veränderungen nicht hervor; auch beim Kochen entsteht hier kein blauer Niederschlag. H. Rose. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür fällt alles Palladiumoxydul und Iridiumoxyd sogleich mit schwarzer, nicht blauer Farbe nieder. — Die durch Kali entfärbte Iridiumchloridlösung verändert sich in der Kälte nicht bei Zusatz von wenig Weingeist, (Schwärzung zeigt Rhodiumgehalt an), beim Erhitzen fällt alles Iridium sogleich als schwarzes Hydrat B, b, *α* nieder. — Ammoniak entfärbt wie Kali, jedoch ohne Bildung von unterchlorigs. Salz. Claus. Bei längerem Kochen oder wenn die Flüssigkeit in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wird, entsteht eine blau gefärbte Lösung und ein ebensolcher Niederschlag. Schwefels. Iridiumoxyd zeigt schon in der Kälte diese Veränderung durch Ammoniak. H. Rose. — Bei Gegenwart von Palladiumchlorür giebt Ammoniak einen schmutzig weißen Niederschlag; bei Gegenwart von Rhodium wirkt Ammoniak wie Kali, erst später bildet sich ein graugrüner Niederschlag; viel Ammoniak löst alles zur gelben, beim Kochen sich entfärbenden Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Ruthenium färben einige Tropfen Ammoniak die Flüssigkeit tief purpurroth, bei viel Ruthenium entsteht zugleich ein schwarzer Niederschlag; die Flüssigkeit färbt sich dann bei längerem Stehen tief blau und erzeugt mit Salpetersalzsäure ein blaues Chlorid, in welchem man weder das Iridium noch das Ruthenium durch gewöhnliche Reagentien entdecken kann. Claus (*Beitr.* 15). Barytwasser löst den Iridiumsalmiak schnell farblos, gleichzeitig bildet sich ein olivengrüner Niederschlag. Das Filtrat wird beim Erhitzen dunkel olivengrün, dann plötzlich unter Abscheidung eines dicken Niederschlags isabellfarben. Der olivengrüne Niederschlag löst sich mit olivengrüner Farbe in Säuren, unter Hinterlassung eines schweren schwarzen Pulvers, das isabellfarbige löst sich frisch bereitet ebenfalls mit olivengrüner, bei 100° getrocknet aber mit blauer Farbe. Trocken mit Kali übergossen, wird er ebenfalls blau. Carey Lea. Ueber Einwirkung der kohlens. Alkalien s. H. Rose (*Handb. d. anal. Chem.* Leipzig 1867, 1, 364). — Borax und $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron wirken dem Kali ähnlich. Claus. Kohlens. Baryt schlägt aus der Chloridlösung in der Kälte kein Oxyd nieder, beim Kochen wird die Flüssigkeit grünlich, der kohlens. Baryt blau. Aus der Lösung des schwefels. Iridiumoxyds fällt kohlens. Baryt schon in der Kälte Oxyd. H. Rose. Durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von unterschwefligs. Natron wird der Iridiumsalmiak entfärbt, bei Gegenwart von wenig Rutheniumsesquichlorid wird er purpurroth, bei noch weniger orange. Carey Lea. — Salpetrigs. Kali reducirt zu Sesquichlorid. S. Weiteres bei Sesquioxydsalzen. Gibbs. — Luteokobaltchlorid giebt einen lederfarbenen Niederschlag. Gibbs. — Ferrocyankalium entfärbt, beim Erhitzen entsteht eine gelblichweiße Trübung, Ferridcyankalium färbt beim Erhitzen gelbgrün. Claus.

D. *Iridiumsäure.* IrO^3? — Nur in Verbindung mit Kali bekannt.

Iridium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffiridium. IrC^4. — Ein zusammenhängendes Stück Iridium, in die Mitte einer Weingeistflamme gehalten, überzieht sich bald mit einer

kohligen, abfärbenden, sanft anzufühlenden Vegetation, welche sich bei geringem Erhitzen entzündet, dann von selbst zu glimmen fortfährt und 80,2 Proc. Iridium (Rechn. 80,49) läßt. — Das Iridium, auf welchem sich diese kohlige Masse angesetzt hatte, ist dunkelgrau und ganz mit Kohle durchdrungen. — Irgend ein Oxyd des Iridiums, in Kohlenwasserstoffgas oder dem Dampf von Weingeist, Aether oder flüchtigem Oel erhitzt, wird unter Feuererscheinung zu Kohlenstoffiridium reducirt. BERZELIUS.

Iridium und Phosphor.

Phosphoriridium. — Iridium, im Phosphordampf geglüht, nimmt etwas Phosphor auf, und wird zu einer Masse vom Ansehen des Iridiums, welches beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Verbrennen in ein Gemenge von Metall und phosphorsaurem Iridiumoxydul verwandelt wird. BERZELIUS.

Iridium und Schwefel.

A. *Iridiumsulfür.* — 1. Das Iridium, im Schwefeldampf geglüht, nimmt ihn unter schwacher Feuerentwicklung auf, doch bleibt ein Theil Iridium unverbunden. BERZELIUS. — 2. Man glüht eine höhere Schweflungsstufe bei abgehaltener Luft. BERZELIUS. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 277). — 3. Man fällt ein Iridoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff und wäscht mit Wasser, welches Salmiak oder eine Säure hält, da reines Wasser ein wenig löst. BERZELIUS. — Nach (2) grau, dem Bleiganz ähnlich, BERZELIUS, schwarzblau, BÖTTGER; nach (3) dunkelgelbbraun, BERZELIUS. — Zersetzt sich nicht bei starkem Glühen in einem verschlossenen Gefäße; verwandelt sich beim Rösten unter Entwicklung schwefliger Säure in ein dunkelbraunes basisch-schwefels. Salz. BERZELIUS. — (3) löst sich schon in kalter Salpetersäure unter Bildung von schwefels. Oxydul oder Sesquioxydul mit dunkelgrüner oder brauner Farbe, wenn die Säure kalt, in unzureichender Menge einwirkt, oder von schwefels. Oxyd mit pomeranzengelber Farbe, wenn sie überschüssig und vorzüglich, wenn sie heiß ist. Beigemengtes Schwefelplatin bleibt beim Einwirken der kalten Säure größtentheils ungelöst. BERZELIUS. — (2) löst sich nicht in Salpetersäure, und sehr wenig (nach BÖTTGER gar nicht) in Salpetersalzsäure. BERZELIUS. — (3) löst sich leichter als Schwefelplatin in wässrigem Schwefelkalium; hieraus durch Säuren gefällt, zeigt es sich etwas in reinem Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. Daher färbt sich das zum Waschen des Niederschlages angewandte Wasser, setzt aber beim Verdunsten das meiste Schwefeliridium ab, in Folge der Conc. der noch darin enthaltenen Säure; nur wenn man Salpetersäure zur Fällung anwandte, scheidet sich beim Abdampfen kein Schwefeliridium ab, weil diese dasselbe zu schwefels. Salz oxydirt. BERZELIUS.

			BÖTTGER. (2).
Ir	198	86,09	85,33
S	32	13,91	14,67
IrS	230	100,00	100,00

B. *Iridiumsesquisulfid.* — Man fällt ein Sesquioxydsalz durch Schwefelwasserstoff. — Der braunschwarze (hellorangegelbe, BETTENDORFF) Niederschlag wird beim Trocknen nicht sauer, entwickelt aber darauf beim Erhitzen anfangs Wasser und schweflige Säure, hierauf Schwefel, bis A

bleibt. — Gegen Salpetersäure und Schwefelkalium verhält er sich wie A (3). Löst sich in Wasser ein wenig mit gelber Farbe. BERZELIUS.

C. *Iridiumsulfid.* — 1. Man fällt Iridiumsalmiak mit gleich viel Schwefel. VAUQUELIN. — 2. Man glüht Iridiumpulver mit Schwefel und kohlens. Kali oder Natron und wäscht aus. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 66). — 3. Man fällt wässriges Iridiumchlorid oder dessen Verbindung mit Chlorkalium durch Schwefelwasserstoff. BERZELIUS. Man wäscht den Niederschlag schnell mit kochendem Wasser, trocknet ihn im Vacuum und erhitzt ihn in einem Kohlensäurestrom. FELLENBERG. — 4. Man verfährt mit Schwefelkohlenstoff, wie bei der Bereitung (3) des Platinsulfids (III, 1075). Setzt die Lösung des Iridiumchlorids in Weingeist ein rothes Pulver von noch beigemengt gewesenem Kaliumiridiumchlorid ab, so ist sie vor dem Zusatz des Schwefelkohlenstoffs zu filtriren. Das Gemisch gesteht schon in 4 Tagen zu einer festen schwarzen Gallerte, welche man, wie beim Platin, gut mit Weingeist und Wasser wäscht, wobei sich allerdings etwas auflöst. BÖTTGER. — Nach (1) schwarzes zusammenhängendes Pulver, VAUQUELIN; nach (3) dunkelgelbbraunes Pulver, BERZELIUS; nach (4) schwarz, mit einigen glänzenden Punkten, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend. BÖTTGER. — (1) läßt beim Glühen an der Luft das Metall. VAUQUELIN. (3) verhält sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Glühen, gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie B. BERZELIUS. (4) läßt bei heftigem Glühen an der Luft das Metall; es säuert sich nicht an der Luft, löst sich völlig in Salpetersalzsäure und wird durch kochendes Ammoniak, Kali oder kohlens. Natron nicht zersetzt. BÖTTGER. (2 u. 3) wird in der Kälte durch Chlorgas nicht, erst in einer zum Erweichen des Glases gehenden Hitze vollständig in Chlorschwefel und Chloriridium zersetzt. Ein kleiner Theil des Chloriridiums ist sublimirt, um so mehr, je länger man Chlor darüber leitet; der größere bleibt am Zersetzungsorte. Die Menge des aus einer bestimmten Menge von Schwefeliridium erhaltenen Chloriridiums wechselt so, daß nach einem Versuch 81,06, nach einem andern 73,78 Metall darin enthalten sind. Nach ersterem Versuche wäre ein Chloriridium anzunehmen, welches auf 2 At. Chlor noch mehr als 1 At. Iridium hält. FELLENBERG. Vielleicht zersetzte sich durch zu starke Hitze ein Theil des erzeugten Chloriridiums, so daß sich Metall beimengte. GMELIN.

			VAUQUELIN.	FELLENBERG.		BÖTTGER.
			(1)	(2)	(3)	(4)
Ir	198	75,57	75	75	75,92	74,81
2 S	64	24,43	25	25	24,08	25,19
IrS^2	262	100,00	100	100	100,00	100,00

Das von BERZELIUS erwähnte Dreifach-Schwefeliridium wurde aus Seinem Kalium-Iridiumhexachlorid erhalten. Letzteres ist aber nach CLAUS eine Rutheniumverbindung.

D. *Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd.* — Das durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser vom Alkali befreite und in Wasser vertheilte Iridiumoxydhydrat wird beim Einleiten von schwefliger Säure schmutzig olivengrün u. die überstehende Flüssigkeit färbt sich hellolivengrün. Durch Zerreiben des Niederschlages, Wiederaufgießen der Flüssigkeit und Wiedereinleiten von schwefliger Säure wird Verbindung E rein erhalten, während gleichzeitig viel Iridium in Lösung geht. Letztere scheidet bei allmählichem Verdunsten der schwefligen Säure das Salz D als hellgelben krystallischen Niederschlag ab. Immer bleibt die Flüssigkeit

schwach olivengrün. Beim Erwärmen entsteht ein flockiger, weniger rein gelber Niederschlag, bei vollständigem Eindampfen bleibt ein braunes Gummi, wahrscheinlich schwefels. Iridiumoxyd, das noch gelbes Salz hält. $Ir.O^4.H^4 + SO^2 = IrO.O^2.SO + 2H^2O$ und : $2IrO.O^2.SO + 2SO^2 + H^2O = Ir^2.O^6.(SO)^2 + H^2.O^2.SO^2$. Die gebildete Schwefelsäure wirkt auf D theilweise zersetzend. — Das gelbe, krystallische Salz, mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, verliert bei 160 bis 180° alles Wasser; beim Erhitzen im Rohr giebt es Wasser, schweflige Säure u. Schwefelsäure aus und läßt ein schwarzes Iridiumoxyd. — Wasser löst nur spurweise, Säuren lösen leicht mit grüner Farbe unter Entwicklung schwefliger Säure. Kalilauge färbt zuerst braun, unter Bildung von schwefligs. Iridiumsesquioxyd-Kali (III, 1308), dann beim Kochen grün unter Abscheidung von Sesquioxyd, das bald in blaues Oxydhydrat übergeht. Birnbaum (*Ann. Pharm.* 136, 179; *J. B.* 1865, 283).

Neben Vitriolöl.			Birnbaum (Mittel).
2 Ir	396	53,23	53,68
3 SO^3	240	32,24	32,35
6 H^2O	108	14,53	14,42
$Ir^2.O^6.(SO)^3, 6H^2O$	744	100,00	100.45

E. *Schwefligsaures Iridiumoxyd.* — *Basisch.* — *Darst.* s. D. — Neben Vitriolöl getrocknet schwarzbraune spröde Masse von muschligem Bruch, völlig amorph, von braungrünem Pulver. — Giebt bei 100° alles Wasser ab unter tiefer gehender Zersetzung; beim Erhitzen im Rohr verhält es sich wie D. — Wasser löst nicht, Salz- oder Schwefelsäure lösen mit grüner Farbe unter Entwicklung schwefliger Säure. Salpetersäure verwandelt schnell in blaues Oxydhydrat und in Schwefelsäure. Unter Kali wird das Salz bald blau. Birnbaum.

Neben Vitriolöl.			Birnbaum (Mittel).
Ir	198	54,12	54,70
SO^3	96	26,20	25,54
4 H^2O	72	19,68	18,90
$IrO.O^2.SO, 4H^2O$	366	100,00	99,14

F. *Schwefelsaures Iridiumoxydul?* — Die Lösung läßt beim Abdampfen eine glänzende braungrüne amorphe Masse, in Wasser mit dunkelgelbgrüner Farbe löslich. Berzelius.

G. *Schwefelsaures Iridiumsesquioxyd.* — Löst man durch Schwefelwasserstoff frischgefälltes Zweifach-Schwefeliridium in einer unzureichenden Menge kalter Salpetersäure, so erhält man eine grünbraune oder rothbraune Lösung. Berzelius.

H. *Schwefelsaures Iridiumoxyd.* — Die Lösung des Zweifach-Schwefeliridiums in überschüssiger warmer Salpetersäure ist braungelb und giebt beim Abdampfen einen gelben dicken Syrup. Bei Anwendung von conc. Salpetersäure bleibt das sich bildende schwefels. Iridiumoxyd größtentheils ungelöst, als eine braune amorphe Masse, welche sich dann nach dem Abgießen der Salpetersäure in Wasser mit braungelber Farbe löst. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Auch in Weingeist leicht löslich. Berzelius. — Das getrocknete Salz verliert bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure und läßt ein braunes basisches Salz, dem beim Rösten von Schwefeliridium erhaltenen ähnlich. Berzelius.

Iridium und Jod.

Iridium vereinigt sich nicht direct mit Jod, auch nicht bei 80 bis 100° in verschlossenen Röhren. Oppler.

A. *Iridiumjodür?* — Wahrscheinlich die kastanienbraune Verbindung, die man beim Einleiten von schwefliger Säure durch in Wasser vertheiltes Iridiumjodid erhält. Wenig in Wasser löslich. OPPLER (*Jodverbind. d. Iridiums*, Göttingen 1857, 22, 39).

B. *Iridiumsesquijodid.* — Man vermischt die wässrige Lösung des Kaliumiridiumjodids mit Salmiak, wo sich unter völliger Entfärbung ein schwarzer, krystallischer Niederschlag abscheidet. $2(2KI,IrI^4) + 4NH^4Cl = 4KCl + 4NH^4I + I^2 + Ir^2I^6$. OPPLER. Da Jodammonium mit Iridiumsesquijodid eine leicht lösliche Verbindung bildet, ist diese Bildungsweise schwer verständlich. S. M. J. — In kaltem Wasser sehr wenig, in heißem etwas leichter, in Weingeist nicht löslich. OPPLER.

			OPPLER.
2 Ir	396	34,11	33,5
6 I	762	65,89	64,9
Ir^2I^6	1158	100,00	98,4

Das Jod wurde durch Digeriren mit salpeters. Silberoxyd und Wägen des Unlöslichen bei 100° bestimmt.

C. *Iridiumjodid.* — Wässriges Iridiumchlorid liefert beim Kochen mit Jodkalium und Salzsäure dieses Iridiumjodid als schwarzes Pulver, welches ungefähr beim Siedpunkte des Quecksilbers sein Jod verliert und sich weder in Wasser, noch in Säuren löst. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 11, 62). Löst sich leicht in Jodalkalimetallen mit schön rubinrother Farbe. Schweflige Säure liefert A. — Verliert bei 100° nicht an Gewicht. OPPLER.

			OPPLER.
Ir	198	28,05	28,5
4 I	508	71,95	
IrI^4	706	100,00	

Iridium und Brom.

Brom vereinigt sich mit Iridium weder bei 100° in verschlossenen Röhren, noch beim Glühen. Leitet man Brom über ein Gemisch von Iridium und Bromnatrium, so tritt erst bei beginnender Hellrothgluth eine Reaction ein, aber bei nachherigem Behandeln mit Wasser geht nur wenig Iridium mit blauer Farbe in Lösung. Ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure greift Iridium nicht an. BIRNBAUM (*Bromverbindungen des Iridiums*, Göttingen 1864, 17).

A. *Iridiumsesquibromid.* — Das blaue Oxydhydrat löst sich in conc. Bromwasserstoffsäure mit blauer Farbe. Die Lösung, in der Wärme oder neben Vitriolöl im Vacuum verdampft, verliert Brom, wird dunkelgrünbraun und setzt zuerst hell olivengrüne sechsseitige kleine Krystalle von A, dann blaue Nadeln von C ab. — Salz A verliert bei 100 bis 120° alles Wasser und wird dunkelbraun, in schwacher Glühhitze entweicht auch das Brom. — Leicht in Wasser, nicht in Weingeist oder Aether löslich. — Die wässrige Lösung ist grün, wird aber durch Salpetersäure oder Chlorwasser, unter Bildung von Bromid, sofort blau. Erst beim Erwärmen mit Chlor wird die Lösung unter Freiwerden von Brom und Bildung von Chlorid braun. BIRNBAUM.

	Wie getrocknet?		BIRNBAUM (Mittel).
2 Ir	396	38,82	38,30
6 Br	480	47,06	46,40
8 H^2O	144	14,11	15,05
$Ir^2Br^6,8H^2O$	1020	100,00	99,75

B. *Iridiumbromid* [*Wasserstoffiridiumbromid?*]. — 1. Man löst das blaue Iridiumoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure. — 2. Man trägt feinzerriebenes überschüssiges Kaliumiridiumbromid in Kieselflußsäure, läßt 24 Stunden stehen und filtrirt von Kieselfluorkalium ab. — Beim Eindampfen verliert die Lösung Brom und bildet A und C. Nach Zusatz von Salpetersäure bleibt sie auch beim Eindampfen blau und läßt schließlich eine blaue, zerfließliche Krystallmasse, leicht in Wasser und Weingeist löslich, beim Glühen reines Iridium lassend. Birnbaum.

C. *Wasserstoffiridiumsesquibromid.* — *Darst.* s. A. — Stahlblaue, im durchfallenden Lichte braunrothe Nadeln, welche neben Vitriolöl unter Wasserverlust undurchsichtig und braunroth werden, bei 100° zur braunen Masse schmelzen und dabei alles Wasser, aber kein Brom abgeben, in stärkerer Hitze Brom und Bromwasserstoff verlieren und schließlich Metall lassen. — Sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Zerfließt an der Luft sehr rasch zur braunen Flüssigkeit, welche sauer reagirt, aus kohlens. Alkalien Kohlensäure austreibt und dabei unter Bildung von Sesquibromiddoppelsalzen olivengrün wird. Salpetersäure färbt unter Bildung von Bromid blau. Birnbaum.

			Birnbaum (Mittel).
6 H	6	0,40	
2 Ir	396	26,94	26,85
12 Br	960	65,30	65,80
6 H^2O	108	7,36	7,10
$6HBr,Ir^2Br^6,6H^2O$	1470	100,00	99,75

Für die Analyse wurde das Salz neben Vitriolöl so weit getrocknet, daß es nicht mehr am Papier, und daß die Krystalle nicht mehr an einander hafteten. Die Wasserbestimmung wurde mit 69 mg Substanz ausgeführt.

Iridium und Chlor.

A. *Iridiumchlorür.* — Iridiumschwamm nimmt bei anfangender Glühhitze Chlor auf unter Bildung von dunkelolivengrünem, unlöslichem Iridiumchlorür, $IrCl^2$, Berzelius; unter Bildung von Iridiumsesquichlorid, jedoch ist es nicht möglich alles Iridium in diese Verbindung überzuführen, weil die Bildungs- und Zersetzungstemperatur zu nahe aneinander liegen. Claus (*J. pr. Chem.* 39, 107). Das von Fellenberg (*Pogg.* 50, 66) durch Glühen von Iridiumsulfid in Chlor erhaltene Chlorür war krystallisch, olivengrün, etwas glänzend; Wasser zog daraus ein wenig lösliches Chloriridium; der Rückstand zersetzte sich nicht mit Schwefelammonium, kochender Salz-, Salpeter-, Salpetersalz- oder Schwefelsäure, Kali oder kohlens. Kali. Nach III, 1297 war es wahrscheinlich ein Gemenge. Dagegen stellt nach Skoblikoff (*Petersb. acad. Bull.* 11, 25; *J. B.* 1852, 428) das braune Harz, welches beim Erhitzen des Iridiumchlorids in einer Porcellanschale auf dem Sandbade bleibt, das Chlorür dar, sofern seine Lösung in kohlens. Ammoniak beim Uebersättigen mit Salzsäure ein dem Platosammoniumchlorid (III, 1114) entsprechendes Iridiumsalz (III, 1305) liefert.

B. *Iridiumsesquichlorid.* Ir^2Cl^6. — a. *Wasserfreies.* — Man erhitzt das Iridiumsesquichloriddoppelsalz eines Alkalimetalls mit conc. Schwefelsäure einige Zeit stark und gießt nach dem Erkalten in Wasser, wo sich alles Alkali löst, aber B ungelöst bleibt. Berzelius. Siehe auch A. — Rein hellolivengrün, in Säuren und Alkalien unlöslich. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 180). Die von Berzelius als Sesquichlorid beschriebene Verbindung war nach Claus (*J. pr. Chem.* 39, 100) rutheniumhaltig. S. auch Berzelius (*Berzel. J. B.* 25, 300) und Claus' Erwiderung (*J. pr. Chem.* 39, 100).

b. *Gewässertes.* $Ir^2Cl^6, 8H^2O$. — Man löst das durch Salpetersäure von Kali befreite blaue Oxydhydrat (III, 1293) in Salzsäure, leitet zur Reduction des Chlorids Schwefelwasserstoff ein und dampft ab. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 180).

C. *Iridiumchlorid.* $IrCl^4$. [*Wasserstoffiridiumchlorid*?]. — 1. Man zersetzt in Wasser vertheilten Iridiumsalmiak durch Einleiten von Chlorgas. VAUQUELIN. Hierbei hat man sich vor Chlorstickstoff zu hüten. BERZELIUS. — 2. Man digerirt gelinde wässriges Iridiumsesquichlorid mit Salpetersalzsäure. BERZELIUS. — 3. Man löst Iridiummohr in Salpetersalzsäure. — 4. Man löst das blaue Oxydhydrat in Salzsäure (III, 1293, unten). — 5. Man setzt so lange Kaliumiridiumchloridkrystalle zu Kieselflußsäure unter gelindem Erwärmen, wie sie sich lösen, und trennt nach 12 Stunden das abgeschiedene Kieselfluorkalium. OPPLER. — Diese Lösungen, bei höchstens 40° zur völligen Trockne verdampft, lassen unter Verflüchtigung des Wassers und der überschüssigen Säure und Bildung von wenig Iridiumsesquichlorid das trockne Iridiumchlorid als eine schwarze, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchscheinende, durch Risse in ein grobes Pulver zerfallene Masse. BERZELIUS. THOMSON (*Schw.* 47, 59) erhielt es in braunschwarzen, glänzenden Tetraedern von sehr bitterem und herbem Geschmack, welche beim Rothglühen 2,625 Proc. Wasser ausgaben und nach heftigem Glühen bloß 44,26 Proc. Iridium ließen. — Es entwickelt bei stärkerem Erhitzen zuerst etwas Salzsäure, wobei Iridiumoxyd frei wird und die Löslichkeit in Wasser verloren geht, darauf Chlor, wobei zuerst niedrigeres Chloriridium, dann Metall bleibt. BERZELIUS. — Zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Die conc. Lösung ist ölig, fast schwarz und läßt das Licht an den Kanten mit gelbrother Farbe durchfallen, bei weiterer Verdünnung wird sie braunroth, rothgelb und endlich bei sehr viel Wasser gelb. Sie entwickelt beim Kochen Chlor durch Bildung von Iridiumsesquichlorid. Die weingeistige Lösung läßt beim Abdampfen, wobei sich ein ätherischer Geruch entwickelt, fast nur Iridiumchlorid. BERZELIUS. — Das Iridiumchlorid verbindet sich mit basischen Chlormetallen. BERZELIUS.

D. *Iridiumoxychlorid.* — Fällt beim Vermischen von wässrigem Kaliumiridiumchlorid mit wenig salpeters. Quecksilberoxydul in gelbbraunen Flocken nieder, während in der Flüssigkeit Aetzsublimat bleibt. Bei mehr salpeters. Quecksilberoxydul fällt ein hellgelbes Gemenge desselben mit Kalomel nieder, welches sich bei der Digestion mit der Flüssigkeit in Iridiumchlorür verwandelt, womit grüne Färbung des Niederschlags eintritt. BERZELIUS.

Iridium und Stickstoff.

A. *Saures salpetrigsaures Iridiumoxyd.* $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.H^6$. — Blaßgelbe, leichtlösliche Nadeln. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 281).

B. *Salpetersaures Iridiumoxydul*? — Das Oxydulhydrat (vergl. III, 1291) giebt mit Salpetersäure eine schmutzig grüne Lösung, welche sich allmählich purpurn färbt. Dampft man sie dann zur Trockne ab und löst wieder in Wasser, so erhält man wieder eine grüngelbe Flüssigkeit. BERZELIUS.

C. *Iridiumoxydulhydrat-Ammoniak.* — a. $[2\,NH^3,Ir].(OH)^2$. *Iridosammoniumoxydhydrat.* — Das Hydrat ist nicht dargestellt; Chlorid und

schwefels. Salz sind bekannt, beide sind gelb, das erstere nicht, das letztere leicht in Wasser löslich. SKOBLIKOFF. — b. $[4NH^3.Ir].(OH)^2$. *Iridodiammoniumoxydhydrat.* — Das Hydrat ist nicht dargestellt. Das Chlorid entsteht, indem sich das Iridosammoniumchlorür (III, 1305) mit Ammoniak verbindet. Andere Salze werden aus dem Chloride dargestellt. SKOBLIKOFF.

D. *Iridiumsesquioxydhydrat-Ammoniak.* $[10NH^3,Ir^2].(OH)^6$. — Man fügt zu verdünntem wässrigem Ammoniumiridiumsesquichlorid ein gleiches Maß starker Ammoniakflüssigkeit und stellt das Gemisch in einer verschlossenen, ganz damit gefüllten Flasche 4 Wochen an einem warmem Orte hin. Die anfangs olivengrüne Farbe wird dabei tief rosenroth. Jetzt erhitzt man in einer großen Porcellanschale auf dem Wasserbade, so lange als dieses ohne starke Bläuung möglich, sättigt dann mit Salzsäure und raucht zur Trockne ab, übergießt die grünlichgelbe Salzmasse nach dem Erkalten mit wenig Wasser, rührt das bleibende, hellfleischfarbene, krystallische, in Wasser schwerlösliche Pulver mit kaltem Wasser an und löst es noch feucht in siedendem, schwach salzsaurem Wasser. Beim Erkalten fällt dann Iridiumsesquichlorid-Ammoniak krystallisch nieder, jedoch nicht ganz rein. Es hält auf 1 At. Ir^2Cl^6 nur etwa 9 At. NH^3 und läßt sich nicht wie das entsprechende Rhodiumsalz (III, 1269) reinigen, da es dabei theilweiser Zersetzung unterliegt. Beim Digeriren mit Silberoxyd und Wasser erhält man eine rosenrothe, alkalische Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren die Salze dargestellt werden. Sie sind hellfleischfarben, krystallisch, mit Ausnahme des Chlorürs in Wasser löslich, mit Ausnahme des kohlens. Salzes neutral reagirend. CLAUS (*Beitr.* 90).

E. *Iridiumoxydhydrat-Ammoniak.* $[4NH^3,Ir].(OH)^4$. *Irididdiammoniumoxydhydrat.* — Das Hydrat ist nicht dargestellt. Das Chlorid und die dem schwefels. und salpeters. chlorhaltigen Platinsalze von GROS (III, 1130 u. 1155) entsprechenden Verbindungen sind die einzigen bekannten Salze. SKOBLIKOFF.

F. *Kohlensaures Iridiumsesquioxyd-Ammoniak.* — Wie das entsprechende Rhodiumsalz (III, 1269). — Hellfleischfarbenes, feinkrystallisches, fast geschmackloses Pulver, in Wasser löslich, alkalisch reagirend, mit Säuren stark aufbrausend. CLAUS (*Beitr.* 91).

			CLAUS.	
10 NH^3	170	21,25	21,20	21,60
2 Ir	396	49,50	49,60	49,15
3 O	48	6,00		
3 CO^2	132	16,50	15,60	15,45
3 H^2O	54	6,75		
$[10NH^3,Ir^2].O^6.(CO)^3,3H^2O$	800	100,00		

G. *Schwefligsaures Ammonium-Iridiumsesquioxyd.* — Wie das Natriumsalz (III, 1314), nur etwas dunkler. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.
6 NH^4	108	9,90	
2 Ir	396	36,26	36,05
6 SO^3	480	43,94	44,00
6 H^2O	108	9,90	10,09
$Ir^2.O^6.(SO)^6.O^6.(NH^4)^6,6H^2O$	1092	100,00	

H. *Schwefelsaures Iridiumoxydul-Ammoniak.* — a. *Iridosammoniumsalz.* — Man erhitzt Iridosammoniumchlorid (III, 1305) mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Beim Abdampfen und schon beim Erkalten erhält man große orangegelbe Blätter, schon in kaltem Wasser leicht löslich. SKOBLIKOFF. — b. *Iridodiammoniumsalz.* — Man behandelt das Iridodiammoniumchlorid (III, 1305) mit mäßig conc. Schwefelsäure. Rhombische Prismen, durch Umkrystallisiren zu reinigen. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich und mit Verpuffung. Leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Weingeist löslich. SKOBLIKOFF.

	a.		SKOBLIKOFF. (Mittel).		b.		SKOBLIKOFF. (Mittel).
2 NH^3	34	10,36	10,32	4 NH^3	68	18,78	18,75
Ir	198	60,37	60,54	Ir	198	54,70	54,69
O	16	4,88		O	16	4,42	
SO^3	80	24,39	24,48	SO^3	80	22,10	22,14
$[2NH^3,Ir].O^2.SO^2$	328	100,00		$[4NH^3,Ir].O^2.SO^2$	362	100,00	

I. *Schwefelsaures Iridiumsesquioxyd-Ammoniak.* — Aus dem Oxydhydrat D und Schwefelsäure. — Krystallisch, hellfleischfarben. — In Wasser löslich, reagirt neutral. CLAUS.

	Vier Wochen bei 100°.		CLAUS (Mittel).
10 NH^3	170	19,91	
2 Ir	396	46,37	46,33
3 O	48	5,62	
3 SO^3	240	28,10	28,35
$[10NH^3,Ir^2).O^3.(SO^2)^3$	854	100,00	

K. *Ammonium-Iridiumjodür.* — Löst man feingeriebenen Iridiumsalmiak in siedender conc. Jodkaliumlösung, so scheidet sich aus der tief purpurrothen, undurchsichtigen Flüssigkeit nach 1 bis 2 Stunden ein schwarzes Krystallpulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, oder es erscheinen schwarzgraue, metallglänzende Flitter von K. Die Mutterlauge hält Ammoniumiridiumsesquijodid. — Zersetzt sich noch nicht bei 200°. — Unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in Weingeist. Verdünnte Säuren lösen erst beim Erwärmen mit hellbrauner Farbe. Jodalkalimetalle lösen mit brauner Farbe, scheiden aber bald das Salz unverändert wieder ab. Verdünnte kohlens. Alkalien färben grün, conc. unter Ammoniakentwicklung gelb. OPPLER.

	Bei 100°.		OPPLER (Mittel).
2 N	28	3,77	3,6
8 H	8	1,08	
Ir	198	26,68	26,6
4 I	508	68,47	67,5
$2NH^4I,IrI^2$	742	100,00	

L. *Ammonium-Iridiumsesquijodid.* — Beim Eindampfen der Mutterlauge von K erscheint zuerst ein Gemenge von K mit glänzenden Nadeln von L, dann L allein. Kocht man die Lösung einige Zeit, so scheidet sich viel Iridiumjodid ab. — Mikroskopische Nadeln, die, in der Flüssigkeit vertheilt, sehr lebhaften Glanz und schönes Farbenspiel zeigen, getrocknet etwas matt erscheinen. — Verliert in der Hitze leicht Jod und Am-

moniak. — Löst sich nicht in kaltem Wasser oder Weingeist, leicht in heißem Wasser. OPPLER.

		Bei 100°.		OPPLER.
6 NH^4		108	5,28	
2 Ir		396	19,35	18,7
12 I		1524	74,49	74,2
H^2O		18	0,88	0,75
$6NH^4I,Ir^2I^6,H^2O$		2046	100,00	

M. *Ammonium-Iridiumjodid.* — Löst man feingepulverten Iridiumsalmiak in kalter conc. Jodkaliumlösung, so krystallisirt nach einigen Wochen Salz M in schönen glänzenden dunkelbraunen Krystallen von schwachem Metallglanz. — Zerfällt äußerst leicht in höherer Temp. unter Entwicklung von Jod und Jodammonium. — Ebenso leicht in Wasser löslich wie Kaliumiridiumjodid, zersetzt sich das Salz in wässriger Lösung schon bei ganz gelindem Erhitzen sofort; die vorher intensiv rubinrothe Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von K und Iridiumjodid. Säuren und Alkalien lösen ebenso leicht wie Wasser, Alkalien wirken gleichzeitig reducirend wie auf Kaliumiridiumjodid. Weingeist löst nicht. OPPLER.

N. *Ammonium-Iridiumsesquibromid.* — Trägt man Ammonium-Iridiumbromid in wässrige schweflige Säure ein, bis es sich nicht mehr löst, digerirt die Lösung mit einem kleinen Ueberschuß des Bromsalzes, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, läßt erkalten und neutralisirt die filtrirte Lösung mit kohlens. Ammoniak, so scheidet sich N als olivengrünes Krystallpulver ab, durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser zu reinigen. — Krystallkrusten, aus mikroskopischen durchsichtigen luftbeständigen olivengrünen Nadeln bestehend. — Verliert bei 100° Wasser und wird braun. Beim Glühen bleibt Metall. — In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem weit leichter löslich. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.
6 NH^4	108	7,29	
2 Ir	396	26,72	27,2
12 Br	960	64,78	
H^2O	18	1,21	1,17
$6NH^4Br,Ir^2Br^6,H^2O$	1482	100,00	

Die Wasserbestimmung wurde mit 186 mg Substanz (entsprechend etwa 2 mg Wasser) ausgeführt.

O. *Ammonium-Iridiumbromid.* — Trägt man gepulverten Iridiumsalmiak in auf dem Wasserbade erhitzte Bromnatriumlösung, so wird die Lösung zuerst braun, dann grün, zuletzt blau und scheidet jetzt beim Erkalten schwarzblaue kleine Oktaeder von O ab, frei von Natrium, dem Kaliumsalz völlig ähnlich, nur etwas schwerlöslicher in kaltem Wasser. — Wenig Natron reducirt zu Sesquibromid, mehr scheidet blaues Oxydhydrat ab. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.
2 NH^4	36	5,04	
Ir	198	27,74	28,15
6 Br	480	67,22	67,00
$2NH^4Br,IrBr^4$	714	100,00	

P. *Iridiumchlorür-Ammoniak.* — a. $2NH^3,IrCl^2$. *Iridosammoniumsalz.* — 1. Man löst das durch Erhitzen von Iridiumchlorid dargestellte Chlorür in überschüssigem kohlens. Ammoniak und neutralisirt die grünlichgelbe Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure. — Gelbes körniges Salz, in kaltem und heißem Wasser unlöslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Salmiak, Chlorwasserstoff, Iridium [Stickstoff und Wasserstoff]. SKOBLIKOFF. — b. $4NH^3,IrCl^2$. *Iridodiammoniumsalz.* — Aus den Lösungen des mit Salmiak oder Chlorkalium verbundenen Iridiumchlorürs fällt Ammoniak ein hellgrüngraues Pulver. Schmilzt etwas beim Erhitzen, entwickelt unter Aufblähen Ammoniak, dann Salzsäure und Ammoniak und läßt 56,5 Proc. Iridium, ist also wohl Iridiumchlorür-Ammoniak. BERZELIUS. — Auch beim Uebergießen von gepulvertem Kalium-Iridiumchlorid mit Ammoniak bildet sich unter Stickgasentwicklung eine braune Flüssigkeit und ein grauweißer Niederschlag. Die braune Flüssigkeit läßt beim Abdampfen und Wiederauflösen in sehr wenig Wasser noch etwas grauweißes Pulver und giebt eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher Weingeist gelbbraunes Ammonium-Iridiumchlorür fällt. — Der grauweiße Niederschlag ist nach dem Trocknen hellgrüngrau und zeigt die oben angeführten Verhältnisse des Iridiumchlorür-Ammoniaks. BERZELIUS. — Man kocht a wiederholt mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit unter Ersatz der verdampfenden. So löst sich fast alles und beim Erkalten scheidet sich ein weißlicher, sehr schwer krystallisirender Niederschlag von b ab. — Giebt bei gelindem Erhitzen Ammoniak aus und läßt a. — Kaltes Wasser löst nicht, heißes zersetzt allmählich in a und sich lösendes Ammoniak. Alkalien treiben in der Kälte kein, in der Hitze wenig Ammoniak aus. SKOBLIKOFF.

	a.		SKOBLIKOFF (Mittel).		b.		SKOBLIKOFF (Mittel).
2 NH^3	34	11,22	11,42	4 NH^3	68	20,18	20,76
Ir	198	65,35	65,02	Ir	198	58,75	57,69
2 Cl	71	23,43	23,38	Cl^2	71	21,07	20,62
$[2NH^3,Ir].Cl^2$	303	100,00	99,82	$[4NH^3,Ir].Cl^2$	337	100,00	99,07

Q. *Iridiumsesquichlorid-Ammoniak.* — Fällt beim Neutralisiren des Oxydhydrats D mit Ammoniak als hellfleischfarbenes, krystallisches, sehr schwerlösliches Pulver nieder. CLAUS.

R. *Iridiumchlorid-Ammoniak. Irididdiammoniumsalz.* — Beim Behandeln des salpeters. Chloro-Irididdiammoniumoxyds (III, 1307) mit überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein violetter Niederschlag ab, wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, daraus in violetten Regulär-oktaedern anschießend. — Aus der Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd (nach *Ann. Pharm.* 84, 276) nur die Hälfte des Chlors als Chlorsilber. SKOBLIKOFF.

			SKOBLIKOFF.
4 NH^3	68	48,53	16,72
Ir	198	16,67	48,38
4 Cl	142	34,80	34,87
$Cl^2.[4NH^3,Ir].Cl^2$	408	100,00	99,97

S. *Ammonium-Iridiumchlorür?* — Wässriges Iridiumsesquichlorid, mit überschüssigem Salmiak erwärmt, zerfällt in niederfallendes Ammonium-Iridiumchlorid und eine grüne Lösung, bei deren Abdampfen eine grüne, in wässrigem Weingeist lösliche Krystallmasse von S bleibt. BERZELIUS. CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 108) erhielt so nur T. Später fand CLAUS (*Beitr.* 76) zwar, daß beim Erhitzen der conc. Lösung

von T ein helleres olivengrünes Salz mit weniger Salmiak entstand, sieht aber darin eine dem Rhodiumsalz $4NH^4Cl,Rh^2Cl^6,2H^2O$ (III, 1270) entsprechende Verbindung.

T. *Ammonium-Iridiumsesquichlorid.* — Das von Berzelius als Ammoniumiridiumsesquichlorid beschriebene Salz war nach Claus (*J. pr. Chem.* 39, 100) stark rutheniumhaltig. — 1. Man vermischt Natrium-Iridiumsesquichlorid (III, 1315) mit conc. Salmiaklösung und läßt langsam verdunsten, oder 2. man löst unreinen (jedoch rhodiumfreien) Iridiumsalmiak in Wasser, reducirt mit Schwefelwasserstoff, vermischt mit conc. Salmiaklösung, filtrirt den Platinsalmiak ab und läßt durch langsames Verdunsten krystallisiren. S. auch Darst. des Iridiums (III, 1285). Dunkelolivengrün, von der Form des Rhodiumsalzes (III, 1270), mit dem es nach allen Verhältnissen in braunrothen Säulen zusammenkrystallisirt. Claus (*Beitr.* 75). Rhombisch. Säulenförmige Krystalle, an denen die Flächen ∞P, $\infty P\bar{^7/_3}$, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$ und $P\breve{\infty}$ beobachtet sind. Gemessen: $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ oben = 127°19'; *∞P : ∞P = 97°39' und $^*\infty P\bar{^2/_3} : \infty P\bar{^2/_3}$ = 119°22'. Kefferstein (*Pogg.* 99, 275).

			Claus (Mittel).
6 NH^4	108	10,98	
2 Ir	396	40,24	40,21
12 Cl	426	43,29	43,59
3 H^2O	54	5,49	5,34
$6NH^4Cl,Ir^2Cl^6,3H^2O$	984	100,00	

U. *Ammonium-Iridiumchlorid.* *Iridiumsalmiak.* $2NH^4Cl,IrCl^4$. — Wird aus der conc. wässrigen Lösung des Iridiumchlorids oder des Natrium-Iridiumchlorids durch Salmiak als dunkelkirschrothes Pulver gefällt. — (*Darst.* III, 1286, 1287, 1289). — Kleine rothschwarze Oktaeder von dunkelrothem Pulver, isomorph mit Platinsalmiak. — Läßt beim Glühen 45 Proc. graues schwammiges Iridium. (Rechn. 44,48). Vauquelin. Wird durch wässriges Chlor unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Salzsäure in Iridiumchlorid mit überschüssiger Säure verwandelt. Descotils. — 1 Th. des Salzes löst sich in 20 Th. kaltem Wasser mit dunkelbraunrother Farbe, aber noch 40000 Th. Wasser färbt es merklich gelb. Vauquelin. Die wässrige Lösung, mit Ammoniak übersättigt, giebt ein blaßgelbes Gemisch, welches im Lichte wasserhell wird und sich dann purpurn, violett, endlich schön blau färbt. Vauquelin.

V. *Schwefelsaures Iridiumoxyd-Ammoniak mit Iridiumchlorid-Ammoniak.* *Schwefels. Chloro-Irididdiammoniumoxyd.* — Beim Abdampfen des entsprechenden salpeters. Salzes X mit verdünnter Schwefelsäure erhält man feine, grünliche Nadeln, in kaltem Wasser weniger löslich als in heißem, aus letzterem unverändert krystallisirend. Skoblikoff.

			Skoblikoff (Mittel).
4 N	56	12,99	
12 N	12	2,78	2,84
Ir	196	45,48	45,64
2 Cl	71	16,48	16,38
O	16	3,71	
SO^3	80	18,56	18,52
$Cl^2.[4NH^3,Ir].O^2.SO^2$	431	100,00	

Iridium bildet eine dem Xanthokobaltoxyd (III, 494) entsprechende Base. Gibbs u. Genth (*Sill. Am. J.* [2] 25, 248; *J. B.* 1858, 214).

W. *Salpetersaures Iridiumsesquioxyd-Ammoniak.* — Aus dem Oxydhydrat D und Salpetersäure. — Undeutliche, hellfleischfarbene Prismen von schwach salzigem Geschmack. — Verbrennt beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung und läßt Metall. — Ziemlich leicht in Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral. CLAUS (*Beitr.* 91).

			Claus (Mittel).
16 N	224	23,88	23,67
30 H	30	3,20	
2 Ir	396	42,22	42,21
18 O	288	30,70	
$[10 NH^3,Ir^2].O^6.(NO^2)^6$	938	100,00	

X. *Salpetersaures Iridiumoxyd-Ammoniak mit Iridiumchlorid-Ammoniak. Salpeters. Chloro-Irididdiammoniumoxyd.* — Erwärmt man das Iridosammoniumchlorid (III, 1305) mit allmählich zugesetzter conc. Salpetersäure, so bräunt es sich und verwandelt sich nach und nach in gelbes körnig krystallisches Salz X, durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser in gelblichen, glänzenden Krystallblättern zu erhalten. Bei zu viel Salpetersäure entsteht eine nicht krystallisirbare Masse. — Vitriolöl und Kupfer zeigt die Gegenwart von Salpetersäure im Salz an. Schwefelwasserstoff, in die wässrige Lösung geleitet, scheidet Schwefel, aber nur Spuren von Schwefeliridium ab. Silbersalpeter scheidet in der Kälte kein, beim Erhitzen nur wenig Chlorsilber ab. Salzsäure verwandelt in R, Schwefelsäure in V. SKOBLIKOFF.

			Skoblikoff (Mittel).
N^2O^6	180	39,05	
12 H	12	2,60	2,75
Ir	198	42,95	42,82
2 Cl	71	15,40	15,41
$Cl^2.[4NH^3,Ir].O^2.(NO^2)^2$	461	100,00	

Iridium und Kalium.

A. *Iridiumoxydul-Kali?* — Beim Kochen von Iridiumchlorür mit wässrigem Kali bleibt etwas vom erzeugten Oxydul im überschüssigen Kali gelöst. Das Filtrat färbt sich durch höhere Oxydation allmählich purpurroth, dann dunkelblau. Auch beim Fällen des wässrigen Kalium-Iridiumchlorürs durch kohlens. Kali bleibt etwas Oxydulhydrat im überschüssigen Alkali mit gelbgrüner Farbe gelöst. BERZELIUS.

B. *Iridiumsesquioxyd-Kali.* — Iridiumsesquioxydhydrat löst sich im Entstehungszustande äußerst leicht in überschüssigem Kali. CLAUS. Vgl. III, 1292. Die von BERZELIUS als Iridiumsesquioxyd beschriebenen dunkelbraunen, braungelben und gelben Verbindungen waren rutheniumhaltig. CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 100).

C. *Iridiumsaures Kali.* — Glüht man Iridium mit Kalihydrat und Salpeter, so oxydirt es sich und bildet einen blauschwarzen Staub, theilweise in Wasser mit schön blauer Farbe löslich, theilweise zurückbleibend, aber sich in Salzsäure mit blauer Farbe lösend. VAUQUELIN. — Glüht man reines Iridium 2 Stunden mit hinreichend Salpeter im Silbertiegel, so bleibt eine schwarzgrüne Masse, die sich zum Theil in Wasser mit tiefindigblauer Farbe als basisch-iridiums. Kali auflöst, zum Theil als schwarzblaues krystallisches saures iridiums. Kali ungelöst bleibt. Letzteres ist nach dem Waschen

völlig neutral und geschmacklos, entwickelt mit Salzsäure sehr viel Chlor und löst sich, wenngleich sehr langsam, mit indigblauer, sehr intensiver Farbe vollständig auf. Beim Erwärmen wird die Lösung zuerst chromgrün, dann rothbraun und hält jetzt Chlorid. Das Pulver hält 61,79 Proc. Ir, 11,89 K^2O, 14,99 O, 11,33 H^2O. War die Salpetermenge zu gering, das Glühen nicht stark oder anhaltend genug, so hält das saure iridiums. Kali Metall. CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 101. — *N. Petersb. acad. Bull.* 4, 480).

D. *Schwefel-Iridiumkalium.* — Iridiumstaub, mit kohlens. Kali und Schwefel einige Zeit im glühenden Fluß erhalten, giebt nach dem Erkalten mit Wasser, unter Ausscheidung von Einfach-Schwefeliridium (Zweifach-Schwefeliridium, FELLENBERG), eine grüne Lösung, aus welcher Säuren Schwefeliridium fällen. BERZELIUS.

E. *Schwefligsaures Iridiumoxydul-Kali?* — Man vermischt die Mutterlauge von Salz P (III, 1313) mit viel schwefligs. Kali und dampft stark ein, wobei sich E, jedoch in geringer Menge, abscheidet. Man wäscht mit kaltem Wasser, bis der in dem Waschwasser durch Chlorbarium hervorgebrachte Niederschlag sich in Salzsäure völlig auflöst. — Weißes, etwas krystallisches, geschmackloses Pulver, das beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel abgiebt unter Hinterlassung von Iridium und schwefels. Kali. — Verliert bei 180° 10 Proc. Wasser ($5H^2O = 9,92$). — Wasser löst wenig, Kali leichter; letztere Lösung scheidet bei längerem Erhitzen blaues Iridiumoxydhydrat ab. Salzsäure löst leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure zu Salz Q (III, 1314). CLAUS (*J. pr. Chem.* 42, 359).

	Bei 180°.		CLAUS.
3 K^2O	282,6	34,60	34,39
Ir	198	24,25	24,59
O	16	1,96	
5 SO^2	320	39,19	40,59
$3K^2O,IrO,5SO^2$?	816,6	100,00	

F. *Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd-Kali.* — Wie das Natriumsalz (III, 1314), nur etwas dunkler. BIRNBAUM.

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
6 K	235,2	19,30	19,83
2 Ir	396	32,48	32,35
3 SO^3	480	39,37	39,60
6 H^2O	108	8,85	8,60
$Ir^2.O^6.(SO)^6.O^6.K^6,6H^2O$	1219,2	100,00	100,00

G. *Kalium-Iridiumsesquijodid.* — Man reducirt die Iridiumchloridlösung durch Schwefelwasserstoff, filtrirt von etwas abgeschiedenem Schwefeliridium und versetzt mit conc. Jodkaliumlösung, wobei sich sofort ein grünglänzendes Krystallpulver ausscheidet, das sich beim Erwärmen besser absetzt. — Selbst unter dem Mikroskop undeutliche Krystalle. — Giebt bei höherer Hitze Joddämpfe, Iridium und Jodkalium. Wasser und Weingeist lösen nicht, Säuren langsam, Alkalien beim Erwärmen leicht. In der Kälte wirkt Kali nicht ein, bei gelindem Erwärmen wird das Salz braungrün, löst sich und färbt die Flüssigkeit braun. Bei stärkerer Erwärmung wird dieselbe bald farblos, dann violett, bei stärkerer Concentration scheidet sich eine neue Verbindung in saftgrünen, glänzenden Flittern ab. OPPLER.

			Oppler.
6 K	234,6	10,89	
2 Ir	396	18,38	18,0
12 I	1524	70,73	70,2
$6KI,Ir^2I^6$	2154,6	100,00	

H. *Kalium-Iridiumjodid.* — 1. Bildet sich in geringer Menge, wenn Joddämpfe über ein auf 60 bis 70° erhitztes Gemenge von feinzertheiltem Iridium und Jodkalium geleitet werden. — 2. Man gießt wässriges Iridiumchlorid in eine conc. Lösung von Jodkalium, wobei sich nach wenigen Stunden große, glänzende Krystallflitter von H nebst wenig Iridiumjodid absetzen, leicht durch kaltes Wasser zu trennen. — 3. Man löst Iridiumjodid in conc. Jodkalium bei gelinder Wärme und läßt erkalten. — Dunkle, undurchsichtige, schön metallglänzende, meistens mikroskopische Oktaeder, die, neben Chlorcalcium getrocknet, bei 100° nicht an Gewicht verlieren. — Aeußerst leicht mit rubinrother Farbe in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Schweflige Säure reducirt, Schwefelwasserstoff wirkt anscheinend nicht in der Kälte, erst bei längerem Einleiten unter Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit milchig; nach 12 Stunden scheidet sich viel Schwefeliridium ab unter Entfärbung der Flüssigkeit. Schwefelammonium bewirkt sofortige Entfärbung, die Lösung wird hellgelb und scheidet unter Freiwerden von Ammoniak einen dunkelrothen flockigen Niederschlag ab. Natron wirkt reducirend wie auf die Chlorverbindung. Silbersalpeter giebt einen tief dunkelgrünen, fast schwarzen Niederschlag, der nach mehreren Tagen schmutzig braun wird. Kupfervitriollösung färbt die Lösung kastanienbraun, beim Kochen grün, unter Abscheidung eines schwarzen Krystallpulvers. Ferrocyankalium verändert in der Kälte nicht und entfärbt die warme Lösung unter milchiger Trübung. Ammoniak färbt hellgelbgrün unter Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlags, welcher sich beim Erwärmen im überschüssigen Ammoniak mit citrongelber Farbe löst. Verjagt man das Ammoniak durch Kochen, so wird die Lösung farblos, ohne daß sich der Niederschlag wieder abscheidet. Oppler.

			Oppler.	
2 K	78,2	7,53		
Ir	198	19,07	20,0	18,5
6 I	762	73,40	71,9	73,4
$2KI,IrI^4$	1038,2	100,00		

I. *Kalium-Iridiumsesquibromid.* — 1. Man trägt feinzerriebenes Kaliumiridiumbromid in conc. wässrige schweflige Säure, so lange es sich löst, fügt dann noch einen kleinen Ueberschuß des Salzes hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, neutralisirt nach dem Erkalten die grüne Lösung vorsichtig mit kohlens. Kali, setzt etwas Bromkalium hinzu, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ein. — 2. Man reducirt mittelst Schwefelwasserstoff wässriges Iridiumchlorid zu Sesquichlorid, filtrirt von etwas abgeschiedenem Schwefeliridium, digerirt das Filtrat mit einem Ueberschuß von Bromkalium, neutralisirt mit kohlens. Kali und dampft ein. — Lange, olivengrüne, lebhaft glänzende, vierseitige Nadeln, an der Luft verwitternd,

dabei hellgrün und undurchsichtig werdend. — Verliert bei 100 bis 120° alles Wasser und wird hellbraun. — Läßt bei gelindem Glühen 65,22 Proc. Iridium und Bromkalium (Rechn. 65,37). — Die wässrige Lösung scheidet erst beim Erwärmen mit Kali grünes Sesquioxydhydrat ab, das dann sehr schnell in blaues Oxydhydrat übergeht. Salpetersäure und Chlorwasser färben die Lösung blau unter Bildung von Bromid. Salpeters. Silberoxyd fällt sogleich helles Silberiridiumsesquibromid. Birnbaum (*Bromverb. d. Iridiums*, Göttingen 1864, 33).

	Wie getrocknet?		Birnbaum (Mittel).
6 K	234,6	13,81	13,29
2 Ir	396	23,31	23,39
12 Br	960	56,52	56,86
6 H^2O	108	6,36	6,56
$6KBr,Ir^2Br^6,6H^2O$	1698,6	100,00	100,10

Die Wasser- und Kaliumbestimmungen wurden mit 67 mg Substanz ausgeführt.

K. *Kalium-Iridiumbromid.* — 1. Man gießt wässriges Iridiumchlorid (aus Kaliumiridiumchlorid und Kieselflußsäure erhalten) in ziemlich conc. Bromkaliumlösung. Das anfangs schmutzig grüne Gemisch wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich prächtig blau, verliert aber beim Abdampfen in der Wärme diese Farbe nebst Brom. Neben Vitriolöl im Vacuum verdunstet, giebt es undurchsichtige, lebhaft glänzende, schwarzblaue Reguläroktaeder von 2 bis 3 mm Axenlänge. — 2. Trägt man fein zerriebenen Iridiumsalmiak in eine auf dem Wasserbade erwärmte conc. Lösung von 1,7 Th. Bromkalium, so löst sich der Iridiumsalmiak zunächst mit brauner Farbe, bald wird die Flüssigkeit aber grün, dann blau, und scheidet jetzt beim Erkalten schwarzblaue Krystalle ab, die mit kaltem Wasser gewaschen, aus heißem umkrystallisirt, Salz K darstellen, jedoch etwas Ammonium haltend. — 3. Die erwärmte conc. Lösung des Natriumiridiumchlorids (durch Aufschließen des Iridiums mittelst Kochsalz und Chlor erhalten) in conc. Bromkaliumlösung eingegossen, scheidet sofort etwas Chlor haltendes Salz K ab, welches, nach einiger Digestion auf dem Wasserbade, aus kaltem Wasser umkrystallisirt wird. — Luftbeständig, wasserfrei, giebt bei schwachem Glühen Brom aus und läßt 57,9 Proc. Iridium und Bromkalium (Rechn. 57,68). — In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter löslich; krystallisirt aus letzterem beim Erkalten unverändert. Weingeist und Aether lösen nicht. Chlorwasser verwandelt allmählich in Chloriddoppelsalz. Verdünnte Säuren wirken nicht ein, conc. Salz- oder Salpetersalzsäure verwandeln beim Erwärmen die blaue Farbe der Lösung rasch in die braunrothe des Chlorids. Salpeters. Silberoxyd fällt einen schmutziggrünen, alles Chlor und Iridium haltenden Niederschlag, der bald heller wird (III, 1320). Wässriges Chlornatrium, schwefels. Natron, Chlorbarium wirken in der Kälte nicht ein, in höherer Temp. werden die Lösungen unter Abgabe von viel Brom mißfarben. Birnbaum.

			Birnbaum (Mittel).
2 K	78,2	10,34	10,80
Ir	198	26,16	26,06
6 Br	480	63,50	63,20
2 KBr,IrBr⁴	756,2	100,00	100,06

Das von Berzelius beschriebene Kalium-Iridiumchlorür ist nach Claus (*J. pr. Chem.* 39, 108) das Sesquichloridsalz, das von Berzelius dargestellte amorphe braunschwarze Salz $6KCl,Ir^2Cl^6$ war nach Claus (*a. a. O.* 100) rutheniumhaltig.

L. *Kalium-Iridiumsesquichlorid.* $6KCl,Ir^2Cl^6,6H^2O$. — 1. Man übergießt feinzerriebenes Kalium-Iridiumchlorid mit 8 Th. Wasser, und leitet schweflige Säure ein, bis alles mit olivengrüner Farbe gelöst ist. Hierbei bleiben Chloriddoppelsalze von etwa beigemengtem Platin, Palladium (?), Osmium, Rhodium (?) u. Ruthenium unverändert zurück. Beim Neutralisiren mit möglichst conc. wässrigem kohlens. Kali entsteht sogleich ein hellolivengrüner Niederschlag von L, aus kleinen diamantglänzenden Prismen bestehend. Claus (*J. pr. Chem.* 42, 351). — 2. Man setzt das Chloriddoppelsalz für sich oder mit 1/3 Th. kohlens. Kali einer schwachen Rothglühhitze aus und zieht mit Wasser aus. Aus der Lösung krystallisirt L mit Chlorkalium gemengt. Jedoch wird viel Salz gänzlich zersetzt und Iridium reducirt. Claus (*a. a. O.*). — 3. Am zweckmäßigsten übergießt man das Chloridsalz mit Wasser, erhitzt unter Hinzufügung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, bis die Lösung olivengrün wird, thut Chlorkalium hinzu und läßt krystallisiren. So erhält man große, schiefe, rhombische Prismen. Claus (*Beitr.* 76). — Verwittert leicht in warmer, trockner Luft, wird undurchsichtig und überzieht sich mit einem hellgrünen Pulver. Das lufttrockne Salz verliert bei 18° 9,45 Proc. Wasser ($6H^2O$ = 9,27). — Löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung ist olivengrün, bei durchfallendem Licht etwas purpurroth, von metallischem Geschmack und läßt sich ohne Zersetzung bis zur Trockne abrauchen. Alkalien zersetzen sehr schwer und erst bei anhaltendem Abrauchen unter Abscheidung von durch Sauerstoffabsorption gebildetem Oxydhydrat. Salpetersalzsäure chlorirt leicht zu Chloridsalz. Silbersalpeter fällt ohne vorhergehende blaue Färbung Silber-Iridiumsesquichlorid. Claus.

	Bei 180°.		Claus (Mittel).
6 K	234,6	22,20	22,39
6 Ir	396	37,48	37,26
12 Cl	426	40,32	40,29
$6KCl,Ir^2Cl^6$	1056,6	100,00	99,94

Ein helles olivenfarbenes Salz, das sich aus siedender conc. Lösung von L absetzt, entspricht wahrscheinlich dem Rhodiumsalz, $4KCl,Rh^2Cl^6,2H^2O$ (III, 1272). Claus (*Beitr.* 76).

M. *Kalium-Iridiumchlorid.* — 1. Man leitet über ein schwachglühendes inniges Gemenge von feinvertheiltem Iridium und Chlorkalium Chlorgas, löst die ungeschmolzene, schwarzbraune Masse in heißem Wasser, filtrirt die Lösung vom unveränderten Iridium ab, dampft sie (um etwa vorhandenes Sesquichloridsalz mit mehr Chlor zu versehen) mit Salpetersalzsäure zur Trockne ab, zieht das überschüssige Chlorkalium durch kleine Mengen von kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in kochendem

Wasser und dampft die Lösung unter Zusatz von wenig Salpetersalzsäure zur Krystallisation ab. Auch kann man aus der schwarzbraunen Masse zuerst durch kaltes Wasser das freie Chlorkalium ausziehen, dann durch kochendes das Chlorsalz. BERZELIUS. — 2. Man fügt Chlorkalium zu wässrigem Iridiumchlorid. VAUQUELIN. — S. auch Iridium, Darst. (III, 1287). — Kleine glänzende rothschwarze reguläre Oktaeder von dunkelrothem Pulver. VAUQUELIN. — Verknistert in der Hitze. VAUQUELIN. Zersetzt sich bei stärkerem Rothglühen in Kalium-Iridiumsesquichlorid, BERZELIUS, und läßt bei noch stärkerem Glühen Iridium mit Chlorkalium. VAUQUELIN. Glüht man heftig, bis zur Verdampfung des Chlorkaliums, so bleibt das Iridium als ein aus metallglänzenden Schuppen bestehendes Skelett. WÖHLER (*Pogg.* 31, 167). — Wird beim Glühen in einem Wasserstoffstrom unter Verlust von 29 Proc. Chlor in ein Gemenge von Iridium und Chlorkalium verwandelt. BERZELIUS. Zeigt gegen überschüssiges wässriges Kali dasselbe Verhalten, wie Iridiumsalmiak gegen überschüssiges Ammoniak. VAUQUELIN. — Löst sich langsam in kaltem Wasser, in 15 Th. kochendem, woraus beim Erkalten nur 1/3 anschießt. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 88, 234; 90, 260). Löst sich in gepulvertem Zustande schnell in kochendem Wasser zu einer tiefrothen, in dünnen Schichten gelben Flüssigkeit; löst sich nicht in mit Chlorkalium und anderen Salzen gesättigtem Wasser und in Weingeist, und wird daher aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, besonders wenn er Chlorkalium gelöst enthält, vollständig als dunkelrothes Pulver gefällt. BERZELIUS.

			VAUQUELIN.	BERZELIUS.
2 KCl	149,2	30,50		
Ir	198	40,47	37	
4 Cl	142	29,03		29
$2KCl,IrCl^4$	489,2	100,00		

Das von BERZELIUS als $6KCl,Ir^2Cl^6$ beschriebene Salz war nach CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 102) ein mit Chlorkalium verunreinigtes Rutheniumsalz $4KCl,Ru^2Cl^6$, nach BERZELIUS (*Dessen J. B.* 26, 184) vielleicht wahrscheinlicher $6KCl,Ru^2Cl^6$.

N. *Iridiumsesquichlorid mit schwefligsaurem Iridiumsesquioxyd und schwefligs. Kali.* — Die Mutterlauge von P auf ein geringes Volum eingeengt, setzt gewöhnlich ein Gemenge von den Salzen E und P ab. Bei weiterem Concentriren der abgegossenen Lauge und Versetzen derselben mit viel Wasser bildet sich ein flockiger, weißgelblicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit als schmutzig-weißgelbe, klebrige Masse absetzt. Löst man diese durch Kochen und filtrirt heiß, so scheidet das Filtrat nach einigen Tagen Salz N rein ab, als durchscheinende, schön bernsteingelbe, terpentinähnliche Masse, welche spröde und amorph eintrocknet. — Von gelbem Pulver. Wasser zersetzt unter Abscheidung von E, daher N sehr schwer rein zu erhalten ist. CLAUS (*J. pr. Chem.* 42, 358).

			CLAUS (Mittel).
$4 K^2O$	376,8	29,91	29,47
2 Ir	396	31,43	31,44
2 O	32	2,54	
$6 SO^2$	384	30.48	30,70
2 Cl	71	5,64	5,48
$Cl^2.Ir^2.O^4.(SO)^4.O^4.K^4,2(K^2.O^2.SO)$	1259,8	100,00	

O. *Iridiumsesquichlorid mit schwefligs. Iridiumsesquioxyd und Chlorkalium.* $Cl^2.Ir^2.O^4.(SO)^2,8KCl,4H^2O$. — Salz P löst sich leicht mit gelber Farbe in Salzsäure. Die Lösung giebt beim Abrauchen schweflige Säure ab, wird roth und läßt diamantglänzende, schön rothe Prismen anschießen. — Verliert bei 180° sehr schwer 5,6 Proc. Wasser (4 At. = 5,56), bei starkem Erhitzen schweflige Säure unter Hinterlassung von Iridium und Chlorkalium. — Die Krystalle verbinden sich mit Wasser, wenn sie benetzt werden, sie werden undurchsichtig, gelb und verlieren den Glanz. Sie schmecken süß zusammenziehend, lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Alkalien zersetzen schwer, Salpetersalzsäure erst nach längerer Zeit zu Chloriddoppelsalz. CLAUS.

	Bei 180°.		CLAUS (Mittel).
8 K	312,8	25,56	25,28
2 Ir	396	32,36	32,21
2 O	32	2,61	
2 SO^2	128	10,46	10,12
10 Cl	355	29,01	28,93
$Cl^2.Ir^2.O^4.(SO)^2,8KCl$	1223,8	100,00	

P. *Iridiumsesquichlorid mit schwefligs. Iridiumsesquioxyd-Kali und Chlorkalium.* $Cl^2.Ir^2.O^4.(SO)^4.O^4.K^4, 4KCl, 12H^2O$. — Man löst 1 Th. Kalium-Iridiumsesquichlorid in 12 Th. Wasser, versetzt mit einer Lösung von $^1/_2$ Th. kohlens. Kali, welche zuvor mit schwefliger Säure völlig gesättigt ist, erhitzt bis die olivengrüne Flüssigkeit roth geworden, und läßt erkalten. Nach 2 Tagen ist P auskrystallisirt, zuweilen mit etwas Salz E vermischt, welches durch Abschlämmen entfernt werden kann. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen. — Fleischrothe oder mennigrothe, sechsseitige Prismen mit gerader Endfläche, von süßlichem, etwas hepatischem Geschmack. — Verliert bei 180° 14,7 bis 15 Proc. Wasser ($12H^2O$ = 14,62). — Zersetzt sich sehr schwer beim Glühen unter Abgabe von schwefliger Säure und etwas Schwefel und läßt einen Rückstand von Iridium mit einem Gemenge von 2 At. schwefels. Kali und 4 At. Chlorkalium. — Heißes Wasser zersetzt theilweise. Kali löst leichter als Wasser, die kalische, anfangs hellgelbe Lösung wird beim Erhitzen dunkelgrün, beim Sättigen mit Salpetersäure wieder gelb, unter Abscheidung von wenig weißen Flocken, wahrscheinlich von E. Bei längerem Erhitzen der kalischen Flüssigkeit scheidet sich etwas blaues Oxydhydrat ab. Salpetersalzsäure zersetzt sehr schwer zu Chloriddoppelsalz. CLAUS (*J. pr. Chem.* 42, 354).

	Bei 180°.		CLAUS (Mittel).
8 K	312,8	25,19	25,33
2 Ir	396	31,89	31,59
4 O	64	5,15	
4 SO^2	256	20,62	20,88
6 Cl	213	17,15	17,31
$Cl^2.Ir^2.O^4.(SO)^4.O^4.K^4,4KCl$	1241,8	100,00	

Später nimmt CLAUS (*Ann. Pharm.* 107, 135) 1 At. Sauerstoff weniger in der Verbindung an, ohne indeß hinlängliche Gründe für diese Annahme zu geben. Dadurch würde die Formel die eines Oxydulsalzes werden.

Q. *Schwefligs. Iridiumoxydul mit Chlorkalium?* — Die hellgelbe Lösung von E in Salzsäure liefert beim Abdampfen blaßgelbe Prismen von stechendem, etwas süßlich zusammenziehendem Geschmack. — Entwickelt beim Glühen schweflige Säure und läßt einen Rückstand von Iridium, Chlorkalium und schwefels. Kali. — Wasser löst sehr leicht. CLAUS.

			CLAUS.
6 K	234,6	29,72	
Ir	198	25,02	25,00
O	16	2,02	
2 SO^2	128	16,26	17,33
6 Cl	213	26,98	26,47
6KCl,IrO,2 SO^2?	789,6	100,00	

R. *Salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd-Kali.* $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.K^6$, $2H^2O$. — Gut krystallisirt, blaßgrünlichgelb, ziemlich leicht in Wasser löslich. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 280). Siehe auch Iridiumsalze (III, 1293) und GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 29, 427; *J. B.* 1860, 217).

S. *Salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd-Kali mit Kalium-Iridiumsesquichlorid.* — Wie das Natriumsalz I, b (III, 1316), nur ist die Einwirkung langsamer und bedarf längeres Kochen. — Gelbliches, krystallisches Pulver, LANG, weiß, GIBBS. Verhält sich ganz wie das Natriumsalz; das lufttrockne Salz verliert nichts bei 100⁰. LANG.

	Bei 100⁰.		LANG (Mittel).
24 K	938,4	20,39	20,16
8 Ir	1584	34,40	34,27
12 Cl	426	9,25	8,80
36 NO^2	1656	35,96	
6KCl,Ir^2Cl^6,3($Ir^2.O^6.[NO]^{12}.O^6.K^6$)	4604,4	100,00	

GIBBS giebt dieselbe Formel.

Iridium und Natrium.

A. *Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd-Natron.* — Versetzt man das olivengrüne Filtrat vom schwefligs. Iridiumsesquioxyd (III, 1297) mit nur so viel kohlensaurem Natron, daß die Flüssigkeit noch klar bleibt, so entsteht beim Stehen an der Luft allmählich ein krystallischer, feinkörniger, hellgelber Niederschlag mit einem Stich ins Braune, der mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet ein hellbraunes Pulver darstellt. Bei überschüssigem kohlens. Natron erscheint der Niederschlag sogleich, ist aber dann schwefelsäurehaltig und weniger deutlich krystallisch. — Verliert bei 150⁰ alles Wasser, bildet beim Glühen schweflige Säure, Iridiumsesquioxyd und schwefels. Natron. — Löst sich kaum in Wasser. BIRNBAUM (*Ann. Pharm.* 136, 183; *J. B.* 1865, 284).

	Neben Vitriolöl.		BIRNBAUM (Mittel).
6 Na	138	11,91	12,23
2 Ir	396	34,20	34,29
6 SO^3	480	41,45	41,18
8 H^2O	144	12,44	12,50
$Ir^2.O^6.(SO)^6.O^6.Na^6,8H^2O$	1158	100,00	100,20

B. *Natrium-Iridiumjodid.* — Läßt sich wie das Kaliumsalz (III, 1309) darstellen, am besten, indem man eine Iridiumchloridlösung mit überschüssiger conc. Jodnatriumlösung versetzt, wobei die klare purpurrothe Lösung dickflüssig, undurchsichtig, dunkelrothbraun wird und nach einigen Stunden ein dunkelbraungrünes, krystallisches Pulver von B abscheidet. — Wasserfrei. Verliert in höherer Temp. leicht Jod unter Hinterlassung von Jodnatrium und Iridium. Nicht in Weingeist und in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich, leichter in Säuren. OPPLER.

			OPPLER (Mittel).
2 Na	46	4,57	
Ir	198	19,68	19,25
6 J	762	75,75	74,8
$2NaI,IrJ^4$	1006	100,00	

C. *Natrium-Iridiumsesquibromid.* — 1. Aus Iridiumsesquibromid und Bromnatrium. — 2. Wässriges Iridiumchlorid wird auf Zusatz von Bromnatrium allmählich blau unter Bildung von D; beim Eindampfen in der Wärme oder im Vacuum wird es unter Bromabgabe violett und schließlich olivengrün. Es hält jetzt C, das neben Bromnatrium (und Chlornatrium) krystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. — Dunkelolivengrüne, in einander geschobene Rhomboeder. — Verwittert an der Luft zu hellgrünem Pulver, schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser, verliert erst bei 150° alles Wasser und wird leberbraun; bei gelindem Glühen entweicht Brom; es bleiben 52,6 Proc. Iridium und Bromnatrium (Rechn. 52,63). — Sehr leicht in Wasser löslich. Die grüngelbe Lösung färbt sich mit Salpetersäure oder Chlorwasser sofort blau. BIRNBAUM (*Bromverbind. des Iridiums*, Göttingen 1864, 33).

			BIRNBAUM.
6 Na	138	7,17	7,01
2 Ir	396	20,56	20,59
12 Br	960	49,84	49,40
24 H^2O	432	22,43	22,42
$6NaBr,Ir^2Br^6,24H^2O$	1926	100,00	99,42

D. *Natrium-Iridiumbromid.* — Versetzt man die nach C (2) erhaltene, blaue Lösung mit etwas Salpetersäure, so bleibt sie auch beim Eindampfen blau und liefert, zum Syrup eingeengt, neben farblosen Tafeln von Bromnatrium und Rhomboedern von Natronsalpeter, auch schwarze, wasserhaltige Nadeln von D, die beim Trocknen hellblau werden, beim Glühen Brom verlieren und ein Gemenge von Iridium und Bromnatrium hinterlassen. Sie lösen sich in Wasser und Weingeist leicht mit blauer Farbe, aber werden beim Eindampfen der Lösungen reducirt. BIRNBAUM.

E. *Natrium-Iridiumchlorür?* — 1. Man mischt in Salzsäure gelöstes Iridiumchlorür mit Kochsalz. — 2. Man fügt zu heißer conc. Lösung von F Salmiak, wobei Iridiumsalmiak ausfällt; das Filtrat läßt beim Verdunsten E als grünes, zerfließliches, in Weingeist lösliches Salz. BERZELIUS. Vergl. F, Schluß.

F. *Natrium-Iridiumsesquichlorid.* — Man glüht gelinde ein Gemenge von Kochsalz und Platinrückstand (von durch Erhitzen in Chlor vorher theilweise chlorirtem Iridium, CLAUS) im Chlorstrome, zieht mit

Wasser aus, (leitet durch die Lösung Schwefelwasserstoff, bis die dunkelbraune Farbe olivengrün geworden, CLAUS), dampft ein und läßt zur Krystallisation stehen. KARMRODT u. UHRLAUB (*Ann. Pharm.* 81, 120; *J. B.* 1851, 372). — Olivengrüne, geschobene Oktaeder oder triklinische Prismen. CLAUS. Große, dunkelbraune, fast undurchsichtige monoklinische Pyramiden. KARMRODT u. UHRLAUB. Schwarze, im durchfallenden Licht rothbraune Rhomboeder von glasigem Bruch und grauem Pulver. MARIGNAC (*Recherches sus les formes crist.*, Genève 1855, 25). Rhomboedrisch. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von MARIGNAC und LASAULX (*Jahrb. Miner.* 1875, 138) Combinationen von R (—2R, MARIGNAC), $-{}^1/_2$R (R, MARIGNAC), 0R und ∞P2. Nicht selten durch Vorherrschen einer Fläche von R tafelartig. Gemessen: Endkante von R = 78°15' L.; 78°23' M.; R : 0R = 116°20' L.; 116°26' M.; Endkante von $-{}^1/_2$R = 104°10' L.; 104°13' M.; R : $-{}^1/_2$R = 129°12' L. und M.; $-{}^1/_2$R : 0R = 134°45' L.; 134°50' M. Spaltbar nach R. Nach KARMRODT u. UHRLAUB monoklinisch. Oktaedrische Combinationen der Hemipyramiden P und —P. — P : P = 102°30'; —P : —P = 117°10'. KARMRODT u. UHRLAUB (*Ann. Pharm.* 81, 120; *J. B.* 1851, 372). — Verwittert leicht, KARMRODT u. UHRLAUB, CLAUS, langsam, MARIGNAC, wird undurchsichtig und hellolivengrün unter Verlust von 2 At. Wasser. CLAUS. Zerfällt neben Vitriolöl zu graubraunem Pulver. KARMRODT u. UHRLAUB. Schmilzt bei 50° im Krystallwasser. KARMRODT u. UHRLAUB. CLAUS. Löst sich in $^1/_2$ Th. Wasser mit schön braunrother Farbe (die wässrige Lösung ist olivengrün, CLAUS), krystallisirt aber nicht aus der reinen, sondern nur aus der mit Kochsalz versetzten Lösung. KARMRODT u. UHRLAUB. Weingeist löst nicht. CLAUS (*Beitr.* 74).

			KARMRODT u. UHRLAUB (Mittel).	MARIGNAC (Mittel).	CLAUS (Mittel).
6 NaCl	351	25,22	29,58	25,24	25,70
2 Ir	396	28,45	24,52	27,97	28,35
6 Cl	213	15,30	14,60		15,70
24 H^2O	432	31,03	31,10		
$6NaCl,Ir^2Cl^6,24H^2O$	1392	100,00	99,80		

KARMRODT u. UHRLAUB gaben die Formel $8NaCl,Ir^2Cl^6,27H^2O$. Nach CLAUS war ihr Salz seiner braunen Farbe wegen wahrscheinlich für rhodiumhaltig zu erachten. Aber auch MARIGNAC's Salz war dunkelbraun. — Das von BERZELIUS als Natriumiridiumsesquichlorid beschriebene kohlschwarze, amorphe, zerfließliche, auch in Weingeist lösliche Salz war nach CLAUS (*J. pr. Chem.* 39, 100) stark rutheniumhaltig. Vergl. Ruthenium.

G. *Natrium-Iridiumchlorid.* $2NaCl,IrCl^4,6H^2O$. — Durch Glühen von mit Kochsalz gemengtem Iridium im Chlorgase u. s. w. — Schwarze Tafeln und 4-seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen, mit dem entsprechenden Platinsalze (III, 1173) isomorph, welche beim Erhitzen das trockne Salz als ein braungraues Pulver lassen. Leicht in Wasser löslich. Salmiak fällt aus der Lösung Iridiumsalmiak. BERZELIUS.

H. *Salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd-Natron.* $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.Na^6$, $2H^2O$. — Wie das Kaliumsalz (III, 1314). GIBBS. Vergl. Iridiumsesquioxydsalze (III, 1293).

I. *Iridiumsesquichlorid mit salpetrigsaurem Iridiumsesquichlorid-Natron.* — a. $Cl^2.Ir^2.O^4.(NO)^8.O^4.Na^4,2H^2O$. — Weißes, gebrannter Magnesia ähnliches, wenig lösliches Pulver. GIBBS. — b. $6NaCl,Ir^2Cl^6$, $3(Ir^2.O^6.[NO]^{12}.O^6.Na^6)$. — Versetzt man wässriges Salz G mit über-

schüssigem salpetrigs. Natron, so tritt schon in der Kälte eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein, und die rothe Flüssigkeit wird grün. Bei längerem Stehen oder schneller bei längerem Kochen entsteht unter hellerer Färbung der Flüssigkeit eine gelbweiße, unter dem Mikroskop krystallische Fällung. — Das lufttrockne Salz verliert nichts bei 100°. — Nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich. Salzsäure zersetzt nicht in der Kälte, beim Erwärmen theilweise unter Bildung eines helleren Pulvers [a?]. Salpetersalzsäure zersetzt leicht und vollständig. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 5, *No.* 7, 7).

			LANG (Mittel).
24 Na	552	13,09	13,71
8 Ir	1584	37,55	37,56
12 Cl	426	10,10	10,66
36 NO^2	1656	39,26	
$6NaCl,Ir^2Cl^6,3(Ir^2.O^6.[NO]^{12}.O^6.Na^6)$	4218	100,00	

Iridium und Barium.

Fällt man schwefels. Iridiumoxyd durch Chlorbarium, so reißt der schwefels. Baryt viel Iridiumoxyd, fest gebunden, unter rostgelber Färbung mit sich nieder. BERZELIUS.

Ueber das Verhalten des Barytwassers gegen Iridiumsalmiak s. Iridiumoxydsalze (III, 1295).

Barium-Iridiumsesquichlorid mit salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Baryt. — Wässriges Barium-Iridiumchlorid (durch schwaches Glühen des Iridiums mit Chlorbarium im Chlorstrome dargestellt) wird mit salpetrigs. Baryt gekocht. Unter Gasentwicklung entsteht ein rein weißes Pulver, weit deutlicher krystallisch als das Natriumsalz, und etwas leichter in Wasser löslich, besonders in der Wärme. Kocht man das Salz mit wässrigem salpetrigs. Baryt, so scheidet es sich beim Erkalten unverändert aus. — Lufttrocken verliert es bei 100° nicht an Gewicht. Salzsäure zersetzt völlig, wenn gleich träge, Salpetersalzsäure leicht. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 5, *No.* 7, 8).

	Bei 100°.		LANG (Mittel).
6 Ba	822	31,71	31,77
4 Ir	792	30,56	30,34
12 Cl	426	16,43	16,97
12 NO^2	552	21,30	
$3BaCl^2,Ir^2Cl^6,Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.Ba^3$	2592	100,00	

Iridium und Calcium.

A. *Iridiumsesquioxyd-Kalk.* — Löst man in zuvor ausgekochtem und erkaltetem, sehr überschüssigem Kalkwasser ein Iridiumsesquichloriddoppelsalz eines Alkalimetalls in einer verschlossenen, ganz damit gefüllten Flasche, so bildet sich nach einiger Zeit ein ansehnlicher hellschmutziggelber, chlorfreier Niederschlag, der auf 1 At. Ir^2O^3 3 At. CaO hält. Er bläut sich ziemlich langsam an der Luft. CLAUS (*N. Petersb. akad. Bull.* 2, 176).

B. *Iridiumoxyd-Kalk.* — Aus der salzsauren Lösung des blauen Oxydhydrats fällt Kalkmilch eine blaue Verbindung des Oxyds mit Kalk. VAUQUELIN. Siehe auch III, 1056 (2).

Iridium und Aluminium.

Ein wässriges Gemisch einer blauen Lösung von Iridiumoxydhydrat in Säure und von Alaun, durch Ammoniak oder Kali gefällt, giebt einen blauen Niederschlag, in überschüssigem Alkali schwieriger löslich, als das reine blaue Oxyd. VAUQUELIN.

Iridium und Chrom.

Chroms. Kali fällt aus Iridiumchlorid ein olivengrünes Pulver. MOSER.

Iridium und Arsen.

Arsens. Kali giebt nur beim Erwärmen mit Iridiumchlorid einen braunen Niederschlag. THOMSON.

Iridium und Zink.

Das Gemisch ist nicht krystallisirbar. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 434).

Iridium und Zinn.

Iridiumzinn. — a. 1 Th. Iridium vereinigt sich mit 4 Th. Zinn erst in heftiger Rothglühhitze zu einem mattweißen, leicht krystallisirbaren, harten, malleablen Gemisch. VAUQUELIN. — b. $IrSn^2$. — Schmelzt man Osmiumiridium mit 5 bis 6 Th. Zinn, erhält das Gemisch längere Zeit bei lebhafter Rothgluth im Kohlentiegel und läßt langsam erkalten, so löst Salzsäure Zinn mit Spuren von Iridium. Es bleiben krystallisches Osmium als feiner Staub, welcher abgesiebt wird, und schöne glänzende, zuweilen treppenförmig verwachsene Würfel von b, oft von mehreren mm Länge. Salpetersalzsäure greift nicht an. Beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome verflüchtigt sich bei lebhafter Rothgluth Zinn als Sulfid, während zinnfreies Iridium bleibt. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 434).

			DEVILLE u. DEBRAY.
2 Sn	236	54,38	
Ir	198	45,62	43,4
$IrSn^2$	434	100,00	

Die Legirung hielt wahrscheinlich etwas Rhodium. DEVILLE u. DEBRAY.

Iridium und Blei.

A. *Iridiumblei.* — 1 Th. Iridium giebt mit 8 Th. Blei bei heftigem Rothglühen eine Legirung, welche ductil, aber viel härter und weißer als Blei ist, aus welcher die Salpetersäure das Blei aufnimmt, indem das Iridium als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, VAUQUELIN, und welche auch beim Cupelliren das Iridium als ein schwarzes, zartes Pulver zurückläßt. TENNANT.

B. *Iridiumbleioxyd.* — Man schmelzt 5 Th. Iridium mit 100 Th. Bleiglätte und 2 Th. Kohle zusammen und cupellirt bei anfangender Weißgluth, wobei ein glänzendes Krystallpulver zurückbleibt, das sich von der Capelle sehr leicht ablöst. — Liefert beim Erhitzen in Wasser-

stoff unter Feuererscheinung Wasser und giebt jetzt fast alles Blei an Salpetersäure ab. Zersetzt sich vor dem Sauerstoff-Wasserstoff-Gebläse in Iridium, das geschmolzen zurückbleibt, und in sich verflüchtigendes Bleioxyd und Sauerstoff. Wird von conc. Salpetersäure nicht angegriffen. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 82). S. auch III, 1059.

			DEVILLE u. DEBRAY.
PbO	223	49,23	49,0
IrO^2	230	50,77	50,3
$Pb.O^2.IrO$	463	100,00	99,3

Iridium und Eisen.

Digerirt man eine mit Schwefelsäure versetzte Iridiumlösung mit Eisen, so scheidet sich ein graugrünes, schweres Pulver aus, wahrscheinlich ein basisch-schwefels. Eisenoxyd-Iridiumoxydul. Dasselbe wird beim Glühen roth und läßt jetzt nach der Digestion mit Salzsäure viel metallisches Iridium. BERZELIUS (*Pogg.* 15, 213).

Iridium und Kobalt.

A. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit Iridiumsesquichlorid. Luteokobaltsalz.* $[12NH^3, Co^2].Cl^6, Ir^2Cl^6$. — Man fällt Kaliumiridiumsesquichlorid durch vorsichtig zugesetztes Luteokobaltchlorid (III, 485). — Ledergelber Niederschlag, in siedendem Wasser und heißer, verdünnter Salzsäure unlöslich. GIBBS.

B. *Kobaltchlorid-Ammoniak mit Iridiumchlorid. Luteokobaltsalz.* $[12NH^3,Co^2].Cl^6,3IrCl^4$. — Wie A, aber aus einer Iridiumchloridlösung. Durch die Bildung dieses Salzes läßt sich, unter Anwendung von Luteokobaltplatinchlorid (III, 1206) als Fällungsmittel, die geringste Spur Iridium in einer Platinchloridlösung entdecken. — Unlöslich in Wasser. Geht beim Sieden mit salpetrigs. Alkali sehr leicht in A über. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 60).

C. *Salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd mit salpetrigs. Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.[10NH^3,Co^2]$ und b. $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.[12NH^3,Co^2]$ sind beide unlöslich und krystallisch. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 280).

Iridium und Kupfer.

Iridiumkupfer. — 1 Th. Iridium verbindet sich in der Weißglühhitze mit 4 Th. Kupfer zu einem ductilen, blaßrothen Gemisch, das viel härter als Kupfer ist, und sich gegen Salpetersäure der Bleilegirung ähnlich verhält. VAUQUELIN.

Iridium und Quecksilber.

A. *Iridiumamalgam.* — Natriumamalgam liefert mit der gesättigten wässrigen Lösung des Natriumiridiumchlorids unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Abscheidung grauschwarzer Flocken ein ziemlich dickflüssiges Amalgam. Es läßt nach heftigem Glühen ein schwarzes Pulver, dem durch kochende Salpetersäure noch etwas Quecksilber entzogen werden kann, worauf reines, in kochender Salpetersalzsäure lösliches Iridium bleibt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 352).

B. *Quecksilberbromür-Iridiumsesquibromid.* $3Hg^2Br^2,Ir^2Br^6$? — Der hellgelbe Niederschlag, welchen salpeters. Quecksilberoxydul in Kaliumiridiumbromid- oder Sesquibromidlösung hervorbringt. BIRNBAUM (*Bromverbind. des Iridiums*, Göttingen 1864, 29).

C. *Quecksilberchlorür - Iridiumsesquichlorür.* $3Hg^2Cl^2,Ir^2Cl^6$? — Wie B, aber aus Natriumiridiumchlorid oder -Sesquichlorid. Hellochergelb. CLAUS (*Beitr.* 26). Vergl. III, 1321.

D. *Salpetrigs. Quecksilberoxyd-Iridiumsesquioxyd.* $Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.Hg^3$. — Blaßgelbliches, unlösliches Pulver. Wird beim Erhitzen tiefgelb, beim Erkalten wieder hell. GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 280).

Iridium und Silber.

A. *Iridiumsilber.* — 1 Th. Iridium vereinigt sich nur unvollständig mit 2 Th. Silber. VAUQUELIN. Auch TENNANT erhielt eine dehnbare Legirung, welche nur ein Gemenge zu sein schien.

B. *Silber-Iridiumsesquijodid.* — Salpeters. Silberoxyd scheidet aus conc. wässrigem Kalium-Iridiumjodid unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit sofort einen dunkelgrünen, amorphen Niederschlag, der nach 24 bis 36 Stunden dunkler braun, dann allmählich heller wird, wahrscheinlich unter Sauerstoffabgabe. OPPLER.

C. *Silber-Iridiumsesquibromid.* — Wie B, aber aus Iridiumchlorid- oder -Sesquichloriddoppelsalzen. Aus den ersteren fällt (unter starkem Sauerwerden der Flüssigkeit, aber ohne merkbare Sauerstoffentwicklung) sogleich ein schmutzig grüner, sich gerinnselartig absetzender Niederschlag zu Boden, der alles Iridium hält und unter der Flüssigkeit allmählich, nach Entfernung aus der Flüssigkeit sogleich hell wird. Schrumpft beim Trocknen zur schmutzig grünen, amorphen, spröden Masse zusammen, unlöslich in Wasser und Säuren. — Löst sich frischgefällt theilweise, getrocknet nicht in Ammoniak. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.
6 Ag	648	32,34	32,94
2 Ir	396	19,76	19,95
12 Br	960	47,90	47,20
$6AgBr,Ir^2Br^6$	2004	100,00	100,09

D. *Silber-Iridiumsesquichlorid.* — 1. Silbersalpeter giebt mit Natrium-Iridiumchlorid im ersten Augenblick einen tiefindigblauen Niederschlag (wahrscheinlich von Chlorsilber und blauem Iridiumoxydhydrat), welcher nach einigen Sekunden blasser und endlich farblos wird. Die überstehende, farblose Flüssigkeit hält Kali- und Silbersalpeter nebst freier Salpetersäure, aber kein Iridium. Wahrscheinlich wird hierbei Sauerstoff frei, welcher jedoch nicht beachtet wurde: $6Ag.O.NO^2 + 2(2KCl,IrCl^4) + H^2O = 6AgCl,Ir^2Cl^6 + 4K.O.NO^2 + 2H.O.NO^2 + O$. CLAUS. In einer siedenden Lösung des Iridiumchloridsalzes entsteht die farblose Verbindung sogleich, ohne vorübergehende Bildung der blauen. CLAUS (*J. pr. Chem.* 42, 348). — 2. Natriumiridiumsesquichlorid giebt mit Silbersalpeter einen grünbraunen (bräunlich weißen, H. ROSE) Niederschlag, der, durch Ammoniak von überschüssigem [?] Chlorsilber befreit, dunkelgrünbraun wird. KARMRODT u. UHRLAUB (*Ann. Pharm.* 81, 120; *J. B.* 1851, 372). Der Niederschlag wird durch Ammoniak weiß. H. ROSE. — 3. Die Verbindung von Bariumiridium-

sesquichlorid mit salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Baryt (III, 1317) giebt, in kochender Lösung mit salpeters. Silberoxyd versetzt, eine weiße, voluminöse Fällung von D. Beim Erkalten scheidet sich gleichzeitig krystallisches salpetrigs. Iridiumsesquioxyd-Silberoxyd ab, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zu entziehen. Lang (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 7, *No.* 7, 9). — (1) ist unlöslich in Wasser und Säuren, schwerlöslich in Ammoniak. Einige Tage damit in Berührung löst sich ein Theil auf, ein anderer verwandelt sich in ein glänzendes, hellgelbes, ins Grüne spielendes Krystallpulver, aus mikroskopischen, diamantglänzenden Rhomboedern bestehend. Es ist dies D in krystallisirtem Zustande. Claus.

			Claus (1) (Mittel).	Lang (3).					Karmrodt u. Uhrlaub.
6 Ag	648	44.08	45,12	43,55	Oder	6 AgCl	861	58,57	59,06
2 Ir	396	26,93	26,56	26,69		Ir^2Cl^6	509	41,43	40,97
12 Cl	426	28,99	28,32	29,54			1470	100,00	100,03
$6AgCl,Ir^2Cl^6$	1470	100,00	100,00	99,78					

D (1), so wie die entsprechend dargestellten Verbindungen B und C, sind wohl ohne Sauerstoffentwicklung entstanden und wahrscheinlich: $6AgCl,IrCl^4,IrCl^2O$ S. M. J.

E. *Salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd-Silberoxyd.* — *Darst.* s. D (3). — Kleine weiße, federförmig zusammengewachsene Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, daraus unverändert krystallisirend. Lang.

	Bei 100°.		Lang.
6 Ag	648	40,60	40,82
2 Ir	396	24,81	24,15
12 NO^2	552	34,59	
$Ir^2.O^6.(NO)^{12}.O^6.Ag^6$	1596	100,00	

Iridium und Gold.

Iridiumgold. — Dehnbare Verbindung, deren Farbe von der des Goldes nicht sehr abweicht; beim Behandeln mit Salpetersalzsäure bleibt das Iridium als ein schwarzes Pulver zurück. Tennant.

Iridium und Platin.

A. *Iridiumplatin.* — Kommt natürlich vor. — Spuren von Iridium machen das Platin härter. Deville u. Debray. Bei einigen Proc. Iridium ist das Gemisch ductil, viel härter als reines Platin, und widersteht mehr als dieses dem Feuer und den Reagentien. Berzelius. — Das Gemisch aus 1 Th. Iridium und 10 Th. Platin, im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen, ist sehr hämmerbar, läßt sich härten, läuft nicht an und dient zu Metallspiegeln auf Kupfer. Gaudin (*J. pr. Chem.* 16, 55). Es schmilzt schwieriger als Platin, widersteht besser den Säuren und ist steifer. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 494). Mit 15 bis 20 Proc. Iridium legirtes Platin wird schwer, die Legirung von 78,7 Proc. Platin und 21,3 Iridium wird kaum von Salpetersalzsäure angegriffen, ist hart und hämmerbar. Deville u. Debray (*a. a. O.* 435 u. 494).

Das natürliche Platiniridium ist weiß, von 22,6 bis 23 spec. Gewicht, Härte 6 bis 7, zuweilen in Würfeloktaedern krystallisirt. Analyse von Svanberg (III, 1280, o). Ein anderes (III, 1280, p) hatte das spec. Gew. von 16,94. Svanberg. Ein Iridiumplatin von Ava hielt 60 Proc. Ir und 20 Pt. Prinsep (*Dana's Syst.* 5. Ed., 11).

B. *Ammonium-Iridiumplatinchlorid.* — Ein von Hermann (*Pogg.* 37, 408) untersuchtes Salz hielt 10,59 Proc. Pt, 31,76 Ir, 1,25 Pd. — Beim Zusammenkrystallisiren von Platin- und Iridiumsalmiak liefert das Verhältniß 1 Th. Iridium- auf 2 Th. Platinsalz vollkommen schwarze, undurchsichtige Krystalle, 1 : 3 bräunlich schwarze, dunkelroth durchscheinende, 1 : 5 dunkelblutrothe, 1 : 7 hellrothe, 1 : 9 dunkelrothe (größere) Krystalle, doch hängt die Farbe sehr von der Größe der Krystalle ab. Wöhler u. Mucklé (*Ann. Pharm.* 104, 370).

C. *Kalium-Iridiumplatinchlorid.* — Ein von Hermann untersuchtes Salz hielt 8 Proc. Ir auf 32 Pt.

Iridium und Rhodium.

A. *Platiniridiumrhodium.* — Ueber ein in Platinerzen vorkommendes Platiniridiumrhodium s. III, 1056. — a. Das Gemisch von 75,2 Proc. Pt, 23,3 Ir, 1,7 Rh ist sehr hart und steif, jedoch völlig hämmerbar. In je zwei Tagen erneute Salpetersalzsäure löste aus einem sehr dünnen, 1 g wiegenden Blättchen erst nach einem Monat 0,5 g. — b. Die Legirung von 91,2 Proc. Pt, 5,4 Ir, 4,1 Rh ist sehr steif und widersteht den Säuren besser als Platin. — c. 75,4 Proc. Pt, 19,6 Ir, 5 Rh. Sehr ductil. — Solche Legirungen werden durch Zusammenschmelzen von Platinerzen bekannter Zusammensetzung mit mittelst Zink vertheiltem und geröstetem (III, 1281), dann mit Salzsäure behandeltem und im Kohlentiegel heftig geglühtem Osmiumiridium erhalten. Deville u. Debray.

B. *Platiniridiumrhodiumzinn.* $[Pt, Ir, Rh]^2Sn^3$. — Man schmelzt die Metalle mit überschüssigem Zinn zusammen und zieht den Zinnüberschuß durch Salzsäure aus. Das untersuchte Gemisch hielt 32 Proc. Pt, 19,5 Ir, 1,2 Rh, 47,3 Sn, war schön krystallisch und wurde durch Erhitzen im Chlorstrome angegriffen. Deville u. Debray.

Fernere Verbindungen des Iridiums.

Mit den folgenden Metallen.

NEUN UND VIERZIGSTES KAPITEL.

RUTHENIUM.

Außer den (III, 1052 u. 1278) erwähnten Abhandlungen:

CLAUS. *Ann. Pharm.* 56, 257; 59, 234. — *Pogg.* 64, 192, 622; 65, 200. — *Petersb. akad. Bull.* 6, 274. — *N. Petersb. akad. Bull.* 1, 97; 2, 158; 4, 453; *J. B.* 1859, 257; 1860, 205; 1861, 320. — *Russ. Zeitschr. Pharm.* 1, 303; *J. B.* 1863, 697.
OSANN. *Pogg.* 14, 329; 64, 197.
CAREY LEA. *Sill. Am. J.* [2] 38, 81, 238; *J. B.* 1864, 290.
DEVILLE u. DEBRAY. *Deutsche Ges. Ber.* 8, 339 (Corr.).

Geschichte. OSANN glaubte 1828 in Rückständen des sibirischen Platinerzes zwei neue Metalle, *Pleuranium* und *Ruthenium* entdeckt zu haben, doch lieferte seine Untersuchung kein entscheidendes Ergebniß. Erst CLAUS, welcher die Untersuchung wieder aufnahm, fand 1845 in den Platinrückständen wirklich ein neues Metall; Er nannte es Ruthenium, weil es in dem von OSANN als Rutheniumoxyd bezeichneten Körper, der übrigens, wie CLAUS nachwies, größtentheils aus Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde bestand, in geringer Menge enthalten ist. Fast Alles, was wir vom Ruthenium wissen, verdanken wir CLAUS.

Vorkommen. Im Osmiumiridium (s. III, 1279 u. 1280) und somit auch in dem in Salpetersalzsäure unlöslichen Platinrückstande (*das.*) mit Osmium, Iridium und anderen Platinmetallen legirt. In den Salpetersalzsäureauszug der Platinerze geht nach CLAUS (*Beitr.* 9) nur sehr wenig Ruthenium über. — Als Schwefelruthenium im Laurit. WÖHLER.

Darstellung. Ueber CLAUS' ursprüngliches Verfahren s. (*Petersb. acad. Bull.* 3, 353; *Pogg.* 65, 200). — 1. Das nach [III, 1282 (4)] aufgeschlossene Osmiumiridium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, die conc. braunrothe, fast undurchsichtige Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und erwärmt (vergl. Rutheniumsesquichlorid), wobei sich ein reichlicher, schwarzbrauner Niederschlag von Rutheniumsesquioxydhydrat und Osmiumoxydhydrat absetzt, welcher nach dem Auswaschen mit hinreichenden Mengen Salpetersäure destillirt wird, bis alles Osmium als Ueberosmiumsäure übergegangen ist. Der Retorteninhalt wird jetzt [zur Trockne verdampft und] eine Stunde lang im Silbertiegel mit kieselsäurefreiem Kalihydrat geschmolzen, hierauf die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser gelöst. Die durch zweistündiges Stehen in verkorkten Flaschen geklärte, völlig durchsichtige, schön pomeranzengelbe Lösung von rutheniums. Kali wird abgezogen und mit Salpetersäure neutralisirt. Dabei scheidet sich sammtschwarzes Rutheniumsesquioxydhydrat ab, welches, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Wasserstoff zu Metall reducirt wird. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 234). Die Fällung durch Zusatz von wenig Ammoniak und durch Erhitzen gelingt nur bei bedeutendem Rutheniumgehalt. Bei Gegenwart von viel Iridium erfolgt keine Fällung, doch bleibt die Flüssigkeit, wenn neben Iridium Spuren Ruthe-

nium zugegen sind, längere Zeit gelbbraun bis röthlich, bei mehr Ruthenium und besonders bei Anwendung von Kali statt des Ammoniaks wird sie nach einiger Zeit purpurroth; eine rutheniumfreie Iridiumlösung würde fast farblos werden. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 166). — 2. Die nach [III, 1283 (7)] erhaltene, orangefarbene Lösung, welche freies, salpetrigs., salpeters., überosmiums., osmiums., und rutheniums. Kali hält, wird mit sehr verdünnter Salpetersäure neutralisirt, wobei sich besonders zuletzt viel Stickstoffoxyde entwickeln und sich ein reichlicher sammtschwarzer Niederschlag von Osmiumoxydhydrat mit 15 bis 20 Proc. Rutheniumsesquioxydhydrat abscheidet, außerdem starker Geruch von Ueberosmiumsäure bemerkbar wird. Man trennt nach dem Absitzen Flüssigkeit und Niederschlag durch Abgießen und verarbeitet beide einzeln. Der ausgewaschene Niederschlag, welcher den größeren Theil des Rutheniums hält, wird zur Entfernung des Osmiums mit einem Gemisch von 2 Th. Salzsäure und 2 Th. Salpetersäure (auf 240 g Niederschlag, 2,5 k Säure) in einer Retorte mit möglichst großer, stark erkälteter Vorlage gekocht, bis der Rückstand dickflüssig geworden und bis alles Osmium als Ueberosmiumsäure überdestillirt ist, was man daran erkennt, daß eine Probe abwechselnd in den oxydirenden und in den reducirenden Theil der Weingeistflamme gebracht, bei Osmiumgehalt in der Oxydationsflamme ein momentanes, sehr starkes Leuchten zeigt. Der Rückstand hält jetzt hauptsächlich Rutheniumchlorid nebst wenig Rutheniumsesquichlorid. In möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit etwas Salmiak versetzt und erkältet, scheidet er das als Sesquichlorid vorhandene Ruthenium als braunes Salz $4NH^4Cl,Ru^2Cl^6$ ab, während das als Chlorid vorhandene noch mit tief kirschrother Farbe gelöst bleibt. Es wird nach Absonderung des braunen Salzes durch Auflösen von viel Salmiakpulver in der heißen Chloridlösung und Erkalten als tief rothes Ammonium-Rutheniumchlorid abgeschieden. Bei raschem Abdampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr dieses rothen Salzes, aus dem man durch Auswaschen mit Weingeist den freien Salmiak entfernt. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich der obige sammtschwarze Niederschlag absetzte, ist fast farblos, nur mit einem Stich ins Gelbliche, hält jedoch neben Ueberosmiumsäure viel Ueberrutheniumsäure und Rutheniumoxyd. Man destillirt sie mit viel Salzsäure, bis alle Ueberosmiumsäure übergegangen ist und der Retorteninhalt rosenroth erscheint, engt letzteren ein und läßt den meisten Salpeter auskrystallisiren. Zur Entfernung der freien Säure verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt durch Schwefelammonium und darauf folgendes Ansäuern das Ruthenium als Schwefelmetall und verwandelt dieses durch Rösten in Oxyd oder oxydirt es mit Salpetersäure zu schwefelsaurem Salz. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 471). Vergl. auch [III, 1285 (1), b]; Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 83; Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 99). — 3. Beim Rösten des Osmiumiridiums an der Luft oder im Sauerstoff läßt sich Ruthenium als Oxyd verflüchtigen, welches leicht durch Wasserstoff reducirt werden kann. Fremy. Deville u. Debray. S. Näheres (III, 1281). — 4. Man pulvert blättriges Osmiumiridium nach vorhergehendem Schmelzen mit Zink (III, 1281), vermischt 1 Th. des gesiebten, feinsten Pulvers äußerst sorgfältig mit 3 Th. Bariumhyperoxyd und 1 Th. salpeters. Baryt und er-

hitzt eine Stunde im irdenen Tiegel bis wenig unter Silberschmelzhitze. Die erhaltene schwarze, zerreibliche Masse wird sehr fein gepulvert und in Antheilen in eine Mischung von 20 Th. Wasser und 10 Th. gewöhnlicher Salzsäure eingetragen, welche sich in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen befindet und während der Operation abgekühlt wird. Wegen der gefährlichen Ueberosmiumsäuredämpfe ist diese Operation unter einem gut ziehendem Schornstein vorzunehmen. Wenn alle Einwirkung vorüber ist, fügt man 1 Th. Salpetersäure, dann 2 Th. Vitriolöl hinzu, schüttelt die verschlossene Flasche gut, läßt absitzen, decantirt vom schwefels. Baryt, wäscht durch Decantiren, und erhält durch Destilliren der Flüssigkeiten, bis $^3/_4$ übergegangen sind, ein sehr osmiumreiches Destillat, welches sogleich mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und auf Osmium verarbeitet wird. Der rothe Retorteninhalt wird auf ein kleines Volum verdampft, mit 2 bis 3 Th. festem Salmiak und einigen cbcm Salpetersäure versetzt und bei etwa 100° eingetrocknet. Wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, welches zur Hälfte mit Salmiak gesättigt ist, bis dieses farblos abläuft, so bleibt rutheniumhaltiger Iridiumsalmiak, den man durch Rothglühen im Porcellantiegel zerlegt. Man schmelzt das rutheniumhaltige Iridium mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. Kalihydrat im Silbertiegel 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei dunkler Rothgluth, löst nach dem Erkalten in Wasser und versetzt mit Kohlensäure oder Salpetersäure, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Hierbei setzt sich kieselsäurehaltiges Rutheniumsesquioxydhydrat ab, welches nach starkem Glühen im Kohlentiegel und affinirendem Schmelzen im Kalktiegel mittelst der Knallgasflamme [vergl. (III, 1062 u. 1287)] rein ist. Vorhandenes Osmium wird oxydirt und verflüchtigt, Chrom oder Silicium werden durch den Kalk entfernt. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 406). Vergl. auch [III, 1287 (4) und 1283 (7)]. Claus' Bemerkungen zu Weise (3) s. (III, 1284). Deville u. Debray empfehlen das Ruthenium durch wiederholtes Schmelzen mit Kali und Salpeter auf das spec. Gew. 11,3 zu bringen. — 5. Liegt ein Gemenge von Ruthenium, Rhodium und Platin vor, wie solches aus den nach III, 1288 (2) erhaltenen Schwefelmetallen durch Reduction gewonnen wird, so verwandelt man dasselbe durch Aufschließen mit Chlorkalium und Chlor [nach III, 1282 (4)] in ein Gemenge von Doppelchloriden, löst in Wasser, setzt salpetrigs. Kali und bis zur Neutralisation kohlens. Kali hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Aus dem gepulvertem Rückstande wird durch Kochen mit absolutem Weingeist das salpetrigs. Rutheniumsesquioxydkali ausgezogen, Platin und Rhodium bleiben als in Weingeist unlösliche salpetrigs. Doppelsalze zurück. Man destillirt unter Zusatz von Wasser den Weingeist ab und versetzt den Rückstand mit Salzsäure, wodurch eine tief rosenrothe Lösung von Kaliumrutheniumchlorid erhalten wird, die man mit überschüssiger gesättigter Salmiaklösung wiederholt zur Trockne verdampft. Zieht man den Rückstand mit wenig kaltem Wasser aus, so wird dadurch ein großer Theil der Chloralkalimetalle entfernt und ein hauptsächlich aus Ammonium-Rutheniumchlorid bestehender Rückstand erhalten, welchen man durch Kochen mit Ammoniakwasser in Ruthenodiammoniumchlorid (s. unten) verwandelt. Man verdampft die orangegelbe Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade

zur Trockne, löst in kochendem Wasser und fällt durch Quecksilberchlorid das Ruthenium als krystallisches gelbes Ruthenodiammonium-Quecksilberchlorid, welches, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, beim Glühen poröses silberweißes Ruthenium liefert. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 355, 349). Auch kann man, bevor man zu der Trennung mit salpetrigs. Kali schreitet, aus der Rhodium, Ruthenium und Platin haltenden Lösung durch Zusatz von Luteokobaltchlorid (III, 485) alles Rhodium als Luteokobaltrhodiumchlorid (III, 1277) fällen. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 61). — Hat man unter den III, 1286 (3) angegebenen Verhältnissen Iridium und Rhodium durch Luteokobaltchlorid abgeschieden und eine Flüssigkeit erhalten, welche die Salze $2KCl,RuCl^4$ und $4KCl,Ru^2Cl^6$ nebst etwas $[12NH^3,Co^2].Cl^6,3RuCl^4$ und $[12NH^3,Co^2].Cl^6,3PtCl^4$ enthält, so verdampft man zur Trockne, kocht mit conc. Kalilauge, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, und verdampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne. Aus dem Rückstande zieht Weingeist das vorhandene Chlorkobalt. Die hierbei bleibenden Chlorkaliumdoppelsalze des Platins und Rutheniums werden mit salpetrigs. Kali zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure gekocht, um alles Ruthenium in $2KCl,RuCl^4$ überzuführen, mit kohlens. Kali neutralisirt und wieder mit salpetrigs. Kali zur Trockne verdampft. Hierauf wird das salpetrigs. Rutheniumsesquioxyd-Kali durch absoluten Weingeist ausgezogen, welches man dann nach (4) in Ruthenodiammonium-Quecksilberchlorid überführt. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 37, 58).

Eigenschaften. Durch Glühen von Chlorrutheniumkalium im Wasserstoffstrome wird das Metall als dunkelgraues bis schwarzes Pulver erhalten. Nach (1) in kleinen, weißlichgrauen, porösen Stücken von Metallglanz und 8,6 spec. Gew. bei 16°. CLAUS. Spec. Gew. des geschmolzenen Rutheniums 11 bis 11,4. DEVILLE u. DEBRAY. Selbst vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar. CLAUS. Nach dem Osmium das schwer schmelzbarste Metall; selbst kleine Mengen erfordern zum Schmelzen die höchste Temperatur des Knallgasgebläses. Dabei verflüchtigt sich ein Theil als Oxyd, verbreitet einen der Ueberosmiumsäure ähnlichen Geruch und giebt einen braunen Beschlag. Vergl. Verbind. des Rutheniums. Aus dem oxydirenden Feuer kommt es oberflächlich schwarzbraun hervor. Es spratzt wie Platin und Rhodium, ist hart und spröde wie Iridium. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 405).

Ruthenium ist *2-*, *4-* und vielleicht *mehrwerthig* [RuO^4]. Häufig tritt das Doppelatom 6-werthig auf. — Atomgewicht = 104. CLAUS (*Pogg.* 65, 220) schloß aus seiner Analyse des Kaliumrutheniumsesquichlorids, das Ruthenium habe das gleiche Atomgewicht wie Rhodium. Aus dem gefundenen Chlorkalium und Ruthenium ergiebt sich indeß als Mittel von 3 Versuchen Ru = 105,92 (KCl = 74,594), aus dem Chlorsilber und dem Kaliumrutheniumsesquichlorid als Mittel von 2 Versuchen Ru = 114,35 (AgCl = 143,387, Cl = 35,457, KCl = 74,594). Später nimmt CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 102), welcher fast alle bekannt gewordenen Analysen von Rutheniumverbindungen lieferte, Ru = 104 an.

Verbindungen des Rutheniums.

Das Ruthenium hat von allen Platinmetallen, das Osmium ausgenommen, zum Sauerstoff die größte Affinität. An der Luft zum Roth-

glühen erhitzt, oxydirt es sich leicht (s. Rutheniumsesquioxyd) und verliert dann den Sauerstoff auch bei Weißgluth nicht. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 236). Es brennt in der oxydirenden [Knallgas-] Flamme unter Funkensprühen mit rußender Flamme und deutlichem Ozongeruch. DEVILLE u. DEBRAY (*Deutsche Ges. Ber.* 8, 339). Vergleiche *Eigenschaften.* — In Säuren ist es fast unlöslich, selbst Salpetersalzsäure nimmt nur Spuren auf. Beim Schmelzen mit halbgesättigt-schwefels. Kali wird es nicht gelöst, und nach H. ROSE auch nicht oxydirt. Beim Schmelzen mit Salpeter bildet es schwarzgrünes, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliches rutheniums. Kali, aus welchem Säuren oder Weingeist Rutheniumsesquioxydhydrat abscheiden. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt Wasserstoff und löst ebenso leicht wie Salpeter. Zusatz von wenig Salpeter oder chlors. Kali erleichtert die Oxydation. CLAUS (*Pogg.* 65, 218. — *N. Petersb. acad. Bull.* 1, 99). — Ruthenium vereinigt sich bei Glühhitze direct mit Chlor zu Rutheniumchlorür. — Es läßt sich [nach III, 1282 (4)] mit Kochsalz und Chlor aufschließen.

Ruthenium und Sauerstoff.

A. *Rutheniumoxydul.* RuO. — 1. Man glüht eine innige Mischung von 1 At. Rutheniumchlorür mit etwas mehr als 1 At. kohlens. Natron stark im Kohlensäurestrom und zieht mit Wasser aus. Das Alkali löst eine geringe Menge des Oxyduls mit blaugrüner Farbe, während wasser- und alkalifreies, in Säuren unlösliches Oxydul als schwarzgraues Pulver bleibt. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 236). — 2. Bei [unvollständigem?] Rösten des Metalls an der Luft. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 411). Vergl. B.

			CLAUS.	DEVILLE u. DEBRAY.
Ru	104	86,67	86,6	85,9
O	16	13,33	13,4	14,1
RuO	120	100,00	100,0	100,0

Das Hydrat des Rutheniumoxyduls ist nicht bekannt, von Salzen kennt man nur das Chlorür und eine Reihe ammoniakalischer Verbindungen.

B. *Rutheniumsesquioxyd.* Ru^2O^3. — a. *Wasserfreies.* — Das pulvrige Metall nimmt bei starkem Rothglühen in einem Platintiegel sehr schnell 18 Proc. Sauerstoff auf [Rechn. für Ru^6O^7 = 17,95] und wird schwarz, später schreitet die Oxydation langsam weiter, bis das Oxyd schwarzblau wird und auf 100 Th. Metall 23 bis 24 Sauerstoff hält (Rechn. für Ru^2O^3 = 23,08). Bei sehr anhaltendem Glühen nimmt auch dieses Oxyd an Gewicht zu, ohne jedoch den Sauerstoffgehalt von C zu erreichen. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 236. — *Pogg.* 65, 219). B giebt auch in der Weißglühhitze keinen Sauerstoff ab. Wasserstoff reducirt beim Glühen. CLAUS (*Pogg.* 65, 213).

b. *Gewässertes.* $Ru^2.O^6.H^6$. — 1. Bei Fällung des Sesquichlorids mit ätzenden oder kohlens. Alkalien oder mit gesättigt-phosphors. Natron erhält man einen schwarzbraunen, in überschüssigem Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag, einige Proc. Alkali haltend, welche durch Aus-

waschen nicht entfernt werden können. Es erglüht beim Erhitzen in Kohlensäure plötzlich, verliert das Wasser und wird in Säuren unlöslich. Wasserstoff reducirt in der Kälte nicht vollständig. Säuren lösen mit pomeranzengelber Farbe. — 2. Wahrscheinlich dasselbe Hydrat entsteht beim Neutralisiren des rutheniums. Kalis mit Salpetersäure. War die Neutralisation unvollständig, so hält der Niederschlag Kali, bei überschüssiger Säure hält er Säure. Er löst sich in Salzsäure unter Bildung von Sesquichlorid. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 236, 238, 241. — *Pogg.* 65, 219).

Rutheniumsesquioxydsalze. — Salze von Oxysäuren sind nicht bekannt. Das Sesquichlorid und seine Verbindungen mit Alkalimetallchloriden lösen sich leicht in Wasser mit schön orangegelber Farbe. Beim Stehen oder sogleich beim Erhitzen scheiden die wässrigen Lösungen, falls sie keine freie Säure halten, einen schwarzen, voluminösen Niederschlag ab, wahrscheinlich ein Oxychlorid, welches in der Flüssigkeit suspendirt, dieselbe überaus stark färbt. 1 Th. Ruthenium färbt in dieser Form mehr als 100000 Th. Wasser fast wie blasse Tinte, jedoch mit einem Stich ins Braune. CLAUS (*Pogg.* 65, 215. — *Beitr.* 33). Auch saure Lösungen zeigen bei starker Verdünnung mit Wasser schon nach einigen Stunden dasselbe Verhalten. Bei weniger starker Verdünnung werden sie nur purpurroth, verhalten sich aber dann gegen Reagentien anders als gewöhnlich. CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 38, 251). — Zink färbt zuerst indigoblau, dann scheidet es unter Entfärbung der Flüssigkeit Ruthenium ab. Ameisens. Natron und Eisenvitriol entfärben beim Erhitzen, reduciren aber kein Metall. Gerbsäure wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim Erhitzen werden verdünnte Lösungen blaugrün. — Schwefelwasserstoff fällt erst nach einiger Zeit einen hellen Niederschlag (wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefel und schwarzem Schwefelruthenium), welcher allmählich dunkler wird, während sich die Lösung wahrscheinlich in Folge der Bildung eines löslichen Chlorürs tief blau färbt. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser wird die Lösung zu verdünnt. Nach einiger Zeit scheidet sie zwar schwarzbraunes Schwefelruthenium ab, aber die geklärte Flüssigkeit zeigt nur einen schwachen Stich ins Bläuliche. — Schwefelammonium fällt sogleich schwarzbraunes Schwefelruthenium, von dem aber ein Theil in Lösung bleibt. CLAUS (*Beitr.* 33). Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels nicht merklich, CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 241), sehr wenig mit gelblicher Farbe, durch Uebersättigen mit einer Säure wieder vollständig fällbar. H. ROSE. Bei Gegenwart von Osmiumchlorid fällt Schwefelammonium nur wenig Schwefelruthenium und beim Erhitzen zwar mehr, jedoch nicht alles. Viel Schwefelammonium färbt die Lösung heller. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid färbt Schwefelammonium nach einiger Zeit purpurroth, beim Erhitzen fallen braune Schwefelmetalle nieder. CLAUS (*Beitr.* 47, 43). — Im Ueberschuß zugesetztes salpetrigs. Kali färbt durch Bildung eines in Wasser und Weingeist leicht löslichen salpetrigs. Kalidoppelsalzes gelb oder orange. Fügt man noch einige Tropfen farblosen [gelben, CLAUS (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1, 303; *J. B.* 1863, 697)] Schwefelammoniums hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit (auch bei Gegenwart von anderen Platinmetallen) schön carmoisinroth, GIBBS, später braun, ohne Fällung von Schwefelmetall. CLAUS. Zu dieser Probe wird die Flüssigkeit durch kohlens. Natron schwach alkalisirt, man kocht einen Augenblick mit salpetrigs. Kali und fügt nach völligem Erkalten ein oder zwei Tropfen farbloses Schwefelammonium hinzu. Bei wenig Ruthenium oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel anderen Platinmetallen verdampft man die mit

salpetrigs. Alkali versetzte Flüssigkeit, zieht den trocknen Rückstand mit wenig absolutem Weingeist aus, und versetzt das Filtrat mit Schwefelammonium. Die Lösung des salpetrigs. Doppelsalzes wird durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von mehr Schwefelammonium dunkel chokoladebraun gefällt. Der Niederschlag löst sich in überschüssigem Schwefelammonium, wird aber durch wenig überschüssige Salzsäure wieder vollständig abgeschieden. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 34, 344). Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 250) konnte diese Schwefelammoniumreaction nicht erhalten. — Schwefelcyankalium verändert anfangs nicht, färbt dann die Flüssigkeit röthlich und allmählich tief purpurroth, beim Erhitzen prachtvoll violett. Bei Gegenwart von 10 Th. Iridium (als Chlorid) auf 1 Th. Ruthenium tritt die Reaction nicht ein (oder doch nur schwach, Carey Lea). Bei Gegenwart von Platinchlorid tritt zwar die purpurrothe, nicht aber beim Erhitzen die violette Farbe auf. Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid wird die anfangs purpurrothe Flüssigkeit beim Erhitzen dunkelbraun und undurchsichtig; ähnlich bei Gegenwart von Palladiumchlorür. Claus (*Beitr.* 32, 43 bis 47). — Versetzt man wässriges unterschwefligs. Natron mit Ammoniak und dann mit Rutheniumsesquichlorid, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurroth. Selbst bei Gegenwart von $^1/_{100000}$ Rutheniumsalz ist die Farbe, wenn gleich sehr schwach, so doch unverkennbar; auch bei Gegenwart von 200 Th. Iridiumchloridsalz ist die Reaction befriedigend, bei 500 wird die Farbe orange. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 89, 249). — Tetrathionsäure entfärbt beim Kochen, dann wird die Flüssigkeit trübe und grau. Zinnchlorür entfärbt sehr verdünnte Lösungen vollständig beim Kochen, concentrirtere werden blaß strohgelb. Eine Lösung von Chlorzink in wenig überschüssigem Ammoniak fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen einen braunen Niederschlag von durch eine Rutheniumverbindung gefärbtem Zinkoxychlorid. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Schlippe's Salz giebt beim Kochen einen schwärzlichen Niederschlag. Carey Lea. — Kali scheidet alles Ruthenium als Sesquioxydhydrat ab; die grüne Farbe der überstehenden Flüssigkeit rührt von suspendirtem Hydrat her. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid giebt wenig Kali einen schwarzen Niederschlag, viel Kali löst alles zur grünen Flüssigkeit, die beim Erhitzen Ruthenium- und Iridiumsesquioxydhydrat fallen läßt, und dann farblos (nicht blau) erscheint. Bei Gegenwart von Platinchlorid fällt wenig Kali etwas Kaliumplatinchlorid, und die Flüssigkeit schwärzt sich durch mit herausfallendes Rutheniumsesquioxydhydrat. Beim Erwärmen mit mehr Kali löst sich Alles mit brauner Farbe, bei längerem Kochen scheidet sich mit dem Rutheniumsesquioxyd auch Platinoxyd aus, und die Flüssigkeit wird farblos. Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid erzeugt wenig Kali nur eine schwache Trübung, und die Flüssigkeit färbt sich allmählich roth. Beim Erhitzen fällt gelbgrünliches rutheniumhaltiges Rhodiumsesquioxyd aus, die Flüssigkeit bleibt gelb. Bei viel Kali löst sich Alles mit grüner Farbe, beim Erhitzen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von etwas schwärzlichgrauem Oxyd, bleibt aber olivengrün. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür erfolgt anfangs eine schwarze Trübung, erst beim Kochen scheiden sich beide Oxyde als schwarzbrauner Niederschlag aus. Viel Kali löst alles mit olivengrüner Farbe, beim Erhitzen fallen die Oxyde nieder unter Entfärbung der Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Osmiumchlorid erzeugt Kali geringe Trübung und grünliche Färbung der Flüssigkeit, beim Erhitzen fallen beide Oxyde schwarz heraus. Claus (*Beitr.* 31, 42 bis 47). — Ammoniak verhält sich wie Kali, nur bleibt etwas Ruthenium gelöst. Viel Ammoniak löst alles mit grünlich brauner Farbe, beim Erhitzen fällt Oxyd heraus, allein die gelbe Flüssigkeit hält noch viel gelöst. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid wirkt wenig Ammoniak entfärbend, dann röthet sich die Flüssigkeit, welche bei einem gewissen Verhältniß von Iridium und Ruthenium, z. B. 3 [At. oder Th.?] Ir auf 1 Ru tief purpurroth wird. Beim Erhitzen geht die rothe Farbe in eine tief blaue über, und Salzsäure giebt beim Kochen eine bleibend blaue Lösung, während die Iridium- und Rutheniumsalze für sich ähnlich behandelt braunroth werden. Bei Gegen-

wart von Platinchlorid wirkt Ammoniak anfangs wie Kali, bei mehr Ammoniak löst sich alles mit gelblicher Farbe, welche beim Erhitzen in eine schwach grüne übergeht, ohne daß Fällung eintritt. Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid verändert Ammoniak anfangs nicht, dann färbt sich die rothgelbe Flüssigkeit grünlich gelb und setzt endlich einen geringen grüngelben Niederschlag ab. Beim Erhitzen löst sich Alles wieder zur grünen Flüssigkeit, aus der später etwas dunkles Oxyd herausfällt. Viel Ammoniak bildet eine hellgelbe, klare Lösung, die beim Erhitzen grünlich wird und nach einiger Zeit wenig mißfarbiges Oxyd absetzt. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür giebt wenig Ammoniak einen dunkelgelben Niederschlag, dem unreinen [iridiumhaltigen?] Platinsalmiak ähnlich, der sich bei Zusatz von viel Ammoniak kaum wieder löst. Fügt man aber zu der ursprünglichen Lösung sogleich viel Ammoniak, so erhält man eine klare gelbe Flüssigkeit, die erst nach längerem Stehen etwas gelblichbraunen Niederschlag absondert. Bei Gegenwart von Osmium scheidet wenig Ammoniak etwas Rutheniumsesquioxydhydrat ab, viel Ammoniak bildet eine olivengrüne Lösung, welches sich beim Erhitzen bräunt und wenig gelblichbraune Flocken absetzt. CLAUS (*Beitr.* 31, 42 bis 47). — Barytwasser scheidet sogleich und vollständig alles Ruthenium [als Sesquioxydhydrat?] ab. CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 38, 88). — Kohlens. Kali oder Natron, sowie gesättigt- und $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron scheiden schon in der Kälte Sesquioxydhydrat ab, jedoch nicht alles; Borax färbt in der Kälte grünlich gelb, fällt aber erst beim Erhitzen. Der Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 241; *Beitr.* 32). — Salpeters. Silberoxyd giebt eine schwarze Fällung, welche sich allmählich entfärbt, indem die Flüssigkeit rosenroth wird. Ammoniak löst das abgeschiedene Chlorsilber und fällt schwarzes Rutheniumsesquioxyd. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid entsteht ein brauner, bei Gegenwart von Platinchlorid ein hellgrauer Niederschlag, die Flüssigkeit wird in beiden Fällen rosenroth. Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid erscheint ein fleischfarbener Niederschlag, der von Ammoniak mit brauner Farbe gelöst wird. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür ist der Niederschlag hellgelb, fast weiß, die Flüssigkeit gelb. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 241. — *Beitr.* 32, 42 bis 46). — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt einen rosenrothen Niederschlag und eine bräunliche Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid ist der Niederschlag schmutzig weiß, bei viel Iridium gelb, bei Gegenwart von Platinchlorid dunkelziegelroth, von Rhodiumchlorid hellziegelroth, von Osmiumchlorid schmutzig violettroth. CLAUS. — Essigsaures Bleioxyd giebt einen tief purpurrothen, ins Schwärzliche ziehenden Niederschlag und eine rosenrothe Flüssigkeit. CLAUS (*Beitr.* 32). Die Probe ist auch bei Gegenwart von 20 Th. Iridiumsalmiak auf 1 Th. Rutheniumsesquichlorid noch deutlich, bei 50 Th. Iridiumsalz kaum mehr. CAREY LEA. Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid ist der Niederschlag hell schmutzig violett und wird durch Ammoniak nicht verändert, bei Gegenwart von Osmiumchlorid schmutzig schwarzroth. CLAUS. Ferrocyankalium entfärbt anfangs und färbt nach einiger Zeit, H. ROSE, beim Erhitzen, CLAUS, chromgrün. Bei Gegenwart von Platinchlorid wird die Lösung sogleich dunkler, beim Erhitzen tief chromgrün, später grünblau; bei Gegenwart von Rhodiumchlorid anfangs schmutziggelb, beim Erhitzen roth, purpurschwarz und endlich chromgrün, bei Gegenwart von Palladiumchlorür anfangs hellgrün, beim Erhitzen dunkel blaugrün, endlich gesteht alles zur steifen Gallerte. CLAUS. Ferridcyankalium färbt rothbraun, bei Gegenwart von Platinchlorid schmutzig olivengrün, CLAUS, mit Natron versetztes Ferridcyankalium färbt die Rutheniumlösung klar gelb. CAREY LEA. — Quecksilbercyanid bewirkt anfangs keine Veränderung, nach einigen Stunden färbt sich die Flüssigkeit chromgrün und ist nach 24 Stunden blau. Ein Gehalt an Iridium macht diese Reaction intensiver. Kocht man

die Lösung sogleich, nachdem das Reagens hinzugefügt worden, so entsteht die blaue Reaction nicht, sondern es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür fällt Quecksilbercyanid anfangs Cyanpalladium, beim Erhitzen wird der Niederschlag dunkler und endlich dunkelgrün unter Entfärbung der Flüssigkeit. Claus. — Luteokobaltchlorid ist ohne fällende Wirkung. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 37, 58).

C. *Rutheniumoxyd.* RuO^2. — a. *Wasserfreies.* — 1. Man glüht Schwefelruthenium an der Luft, oder 2. erhitzt schwefels. Rutheniumoxyd zum starken Glühen. Claus (*Ann. Pharm.* 59, 237. — *N. Petersb. acad. Bull.* 4, 460). — 3. Man erhitzt (bei Kupferschmelzhitze, Deville u. Debray) in einem Porcellanrohr das in kleinen Blättern auftretende Osmiumiridium oder Rückstände, welche diese Blätter halten, in einem Luft- oder Sauerstoffstrome, welcher durch Schwefelsäure- und Kalibimsstein von organischen Substanzen befreit ist. Das von den Ueberosmiumsäuredämpfen mitgerissene Rutheniumoxyd setzt sich auf vorgelegten Porcellanscherben an. Siehe III, 1281. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 393). Deville u. Debray (*Das.* [3] 56, 409. — *Deutsche Ges. Ber.* 1875, 339). — Nach (1) schwarzblaues, ins Grünliche spielendes Pulver, in Säuren unlöslich, nach (2) kleine, metallglänzende Partikel von grauem, in blau und grün schillerndem Glanze. Claus. (3) krystallisirt nach Sénarmont (bei Fremy. — *Rammelsberg's neueste Forschung.*, Leipzig 1857, 8; *J. B.* 1857, 265) in Oktaedern des tetragonalen Systems, isomorph mit Zinnstein und Rutil. Die Seitenkanten des tetragonalen Oktaeders P von 86°48′ (beim Zinnstein = 87°7; Rutil = 84°40′) durch ∞P, die Polkanten von 121°52′ durch P∞ abgestumpft. Gemessen P : ∞P = *133°24′; P∞ : ∞P = 113°10′; P : P∞ = 150°57′. Sénarmont. — Die Krystalle sind sehr hart, violett mit metallischen Reflexen, Fremy, von 7,2 spec. Gew., Deville u. Debray. Wasserstoff reducirt sehr leicht [beim Erhitzen?]. Löst sich in schmelzendem Kalihydrat mit intensiv brauner Farbe. Fremy.

			Claus (1).	Fremy (3).	Deville u. Debray (3).
Ru	104	76,47	76,51	77,6	77,7
2 O	32	23,53	23,49	22,4	22,3
RuO^2	136	100,00	100,00	100,0	100,0

Deville u. Debray's Analyse ist nach Abzug von 0,7 Proc. oxydirtem Osmium, und je 1 Proc. oxydirtem Rhodium und Iridium berechnet.

b. *Gewässertes.* — Von Berzelius (*Pogg.* 13, 480) als Iridiumsesquioxydulhydrat beschrieben. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 100). — 1. Man vermischt wässriges Kalium-Rutheniumchlorid mit kohlens. Natron, oder 2. schwefels. Rutheniumoxyd mit Kali oder Natron. In beiden Fällen erfolgt der Niederschlag erst beim Eindampfen und viel bleibt in Lösung. — Frisch gefällt schleimig, dunkelockerfarben, stark alkalihaltig; auch nach langem Waschen mit siedendem Wasser schwindet es beim Trocknen stark und bildet rostfarbene Stücke, dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich. — Verliert nahe bei 300° ohne Farbenveränderung (wahrscheinlich 3 At.) Wasser, in stärkerer Hitze verpufft es ohne Feuererscheinung (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 100; unter heftigem Erglühen *Ann. Pharm.* 59, 237) zu einem schwarzen Rauch unter momentanem Verlust des übrigen Wassers. — Löst sich mit hellgelber Farbe in Säuren, die Lösungen schmecken herb

bitter, die salzsaure Lösung wird beim Concentriren schön roth und läßt ein braunes hygroskopisches Salz. Löst sich noch leichter als Rhodiumoxydhydrat in Alkalien mit hellgelber Farbe. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 237. — *N. Petersb. acad. Bull.* 1, 100).

			CLAUS (Mittel).
Ru	104	46,02	46,19
2 O	32	14,16	
5 H^2O	90	39,82	39,73
$Ru.O^4.H^4,3H^2O$	226	100,00	

Die Analysen sind nach Abzug von etwa 4,5 Proc. Kalihydrat berechnet. CLAUS.

Rutheniumoxydsalze. — Sie können durch Auflösen des Oxydhydrats in Säuren erhalten werden. Die salzsaure Lösung liefert auf Zusatz von Chlorkalium oder Salmiak Doppelsalze, welche folgendes Verhalten zeigen. Kali, Natron [oder Baryt, CAREY LEA (*Sill. Am. J.* [2] 68, 88)], auch kohlens. Alkalien verändern die rothe Farbe der Flüssigkeit in der Kälte auch nach längerer Zeit nicht (Unterschied vom Rhodium), beim Erhitzen wird die Mischung gelb, aber erst bei starkem Einengen scheidet sie einen Theil des Rutheniums als Oxydhydrat C, b ab. Bei zu viel Alkali erscheint dieser Niederschlag erst auf Zusatz von Säure. Ammoniak bewirkt beim Einengen die Ausscheidung von isabellfarbenem Ruthenodiammoniumchlorid. — Silbersalpeter giebt einen rosenrothen Niederschlag (wie in Rhodiumoxydsalzen), salpeters. Quecksilberoxydul einen hellgelben, essigs. Bleioxyd keinen (wie beim Osmiumchlorid). — Jodkalium färbt nach einiger Zeit braun. Ferrocyankalium verändert anfangs nicht, beim Erhitzen wird die Lösung dunkelbraun und undurchsichtig. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 105). In Natron gelöstes Ferridcyankalium färbt hellgelb, aber mehr weinfarben als bei Rutheniumsesquioxydsalzen. CAREY LEA. Rhodankalium verändert anfangs nicht, beim Erhitzen wird die Lösung dunkelblau. Zinnchlorür giebt einen hellgelben Niederschlag, dem Platinsalmiak an Farbe ähnlich, der später dunkler wird. CLAUS. Wenig Zinnchlorür giebt beim Kochen einen ledergelben Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit allmählich prachtvoll blutroth werdender, in Kali mit intensiv brauner Farbe auflöst. CAREY LEA. — Schwefelwasserstoff fällt erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen braunes Zweifach-Schwefelruthenium, von dem ein Theil mit rother (nicht brauner) Farbe gelöst bleibt. Gelbes Schwefelammonium fällt sogleich etwas gelbbraunes Schwefelruthenium, erst durch Ansäuern wird die Fällung vollständig. CLAUS. Mit Ammoniak versetztes wässriges unterschwefligs. Natron färbt wie Sherry. Tetrathionsäure färbt beim Kochen dunkler, dann trübt sich die Flüssigkeit und setzt einen braunen Niederschlag ab. War die Säure vorher mit Ammoniak übersättigt, so wird die Flüssigkeit gelb und bleibt klar. Ammoniakalische Chlorzinklösung fällt rosenroth, unter Entfärbung der Flüssigkeit. Eine ammoniakalische Lösung von Schlippe's Salz giebt bei reichlichem Zusatz und beim Erwärmen einen hellziegelrothen Niederschlag. CAREY LEA.

D. *Rutheniumsäure.* RuO^3. Nur in Verbindung mit Kali (Natron, Baryt) bekannt (III, 1340).

E. *Ueberrutheniumsäure.* Nur als Anhydrid, RuO^4, bekannt. — *Bildung und Darstellung.* — 1. Man übergießt in einer tubulirten Retorte Kalium-Rutheniumsesquichlorid mit conc. Kalilauge und leitet durch den Tubulus Chlor ein. — 2. Man destillirt das Rutheniumsalz mit chlors. Kali und Salzsäure. Destillation mit Salpetersalzsäure verwandelt nach CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 473) das Sesquioxyd nicht in Ueberrutheniumsäure; träte auch hierbei Bildung von Ueberrutheniumsäure ein, so müßte die bis jetzt untersuchte Ueberosmiumsäure meist Ruthenium halten. — 3. Durch Behandlung von rutheniums. Kali (Natron oder Baryt, DEVILLE u. DEBRAY [*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 339]) mit Chlor. Man schmelzt 3 Th. Ruthenium mit 24 Kalihydrat und 8 Salpeter in einem Silbertiegel bei schwacher Glühhitze, gießt die Schmelze aus, löst sie in 48 Th. Wasser und gießt die noch trübe Lösung in eine tubulirte, davon nur zur Hälfte angefüllte Retorte. Der Retortenhals steckt ziemlich weit in einem langen, stark abgekühlten Glasrohr, welches mit einem geräumigen, etwas Kalilösung haltenden Ballon verbunden ist. Wird jetzt ein rascher Chlorstrom durch den Tubulus in den Retorteninhalt geleitet, so erhitzt dieser sich so, daß die gebildete Ueberrutheniumsäure überdestillirt und sich in der kalten Röhre krystallisch verdichtet. Die Operation neigt ihrem Ende zu, sobald sich goldgelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlorgas und E, in dem Ballon zeigen. Die Krystalle werden mit einem Glaslöffel aus der Röhre gekratzt und die noch anhaftenden mit Wasser ausgespült. Aus der Flüssigkeit in der Retorte gewinnt man durch Destillation in eine stark abgekühlte Vorlage noch viel Ueberrutheniumsäure, so daß im Ganzen etwa die Hälfte des Metalls als feste Ueberrutheniumsäure, ein ansehnlicher Theil als wässrige Lösung gewonnen wird. Der Rest findet sich als Rutheniumsesquioxyd in dem Retortenrückstand, daraus durch Weingeist oder Schwefelwasserstoff fällbar. Zur Reinigung erwärmt man die mit Chlorwasser durchtränkten Krystalle mit Wasser, bis sie zum Tropfen schmelzen, erkältet zum Krystallisiren und preßt zwischen Fließpapier, welches sich, so lange der Ueberrutheniumsäure noch Feuchtigkeit anhängt, durch reducirtes Rutheniumsesquioxyd schwärzt.

Eigenschaften. Goldgelbe Krystallmasse, in der einzelne, stark glänzende, rhombische Prismen unterschieden werden können. Sinkt in conc. Schwefelsäure unter Zersetzung unter. Sehr flüchtig, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temp. Das Gas ist goldgelb, und besitzt, wie auch die feste Säure, einen der salpetrigen Säure (dem Ozon, HOUZEAU) ähnlichen Geruch. Das Gas reizt stark und dauernd zum Husten, es wirkt nicht in der Weise der Ueberosmiumsäure auf die Augen. Schmeckt unbedeutend, nur zusammenziehend, nicht sauer. — Schmilzt bei 50° (bei 40°, DEVILLE u. DEBRAY) zu einer gelben Flüssigkeit und siedet nicht viel über 100°. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 109). Als DEVILLE u. DEBRAY (*Deutsche Ges. Ber.* 1875, 339) 150 g Ueberrutheniumsäure zu destilliren versuchten, fing gegen 108° Gasentwicklung an, einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, die das Laboratorium mit schwarzem, rußartigem Rauche und mit sehr intensivem Ozongeruch erfüllte. — Löst sich ziemlich schwer und sehr langsam in Wasser. Fügt man zu trockner Ueberrutheniumsäure sehr conc. Kalilauge, so erhitzt sie sich sehr stark, schmilzt und verdampft reichlich mit intensivem Geruch; allmählich löst sie sich, färbt sich dunkler und geht in rutheniums. Kali über. CLAUS.

Zersetzungen. Die feuchte Ueberrutheniumsäure zersetzt sich schon nach einigen Stunden zu schwarzem Sesquioxyd, die trockne Säure läßt

sich länger unzersetzt erhalten. Eine viel Chlor haltende wässrige Lösung erhält sich mehrere Tage unzersetzt im Dunkeln, während sie sich im Lichte, selbst in zerstreutem sehr rasch zersetzt. — Die Oberhaut und die meisten organischen Verbindungen werden durch Ueberrutheniumsäure geschwärzt; besonders rasch reducirt Weingeist. Berührt man ein Gemenge von Kali und dem Säureanhydrid mit einem, mit Weingeist befeuchteten Glasstabe, so geht es sogleich in orangefarbenes rutheniums. Kali über, mehr Weingeist scheidet plötzlich alles Ruthenium als schwarzes Sesquioxyd ab. — Wenig Ammoniak färbt sogleich dunkler, mehr färbt violettroth, dann schnell gelbbraun, während sich zugleich ein ähnlich gefärbter Niederschlag bildet, doch bleibt das Meiste gelöst, wahrscheinlich als ammoniakhaltige Rutheniumbase. Nach dem Verdampfen des freien Ammoniaks und dem Sättigen mit Salzsäure erhält man keines der bekannten Ammonium-Rutheniumdoppelchloride, sondern ein gelbes, in Weingeist unlösliches Salz, das mit Silberoxyd und Wasser eine gelbe, alkalische Flüssigkeit liefert. Vergl. III, 1337. — Salzsäure färbt die wässrige Säure dunkler, ohne daß der eigenthümliche Geruch verschwindet. Aus diesem Gemisch fällt Kali nichts. Erhitzt man aber das Gemisch, so entsteht unter Chlorentwicklung und Verflüchtigung von etwas Ueberrutheniumsäure Rutheniumsesquichlorid, aus welchem Kali Sesquioxyd fällt. Auch bei gewöhnlicher Temp. bildet das Gemisch allmählich Sesquichlorid, sogleich bei Zusatz von Weingeist. — Schweflige Säure färbt wässrige Ueberrutheniumsäure anfangs schön purpurroth, dann beim Erhitzen violettblau, wahrscheinlich indem ein, dem blauen Chlorür entsprechendes, schwefels. Rutheniumoxydul entsteht. — Gerbsäure fällt braun, vielleicht ist der Niederschlag gerbs. Rutheniumsesquioxyd. — Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen Lösung sofort einen sammtschwarzen Niederschlag. Dabei wird die Flüssigkeit rosenroth, scheidet aber bald alles Ruthenium ab und entfärbt sich. Der Niederschlag ist ein Oxysulfid (s. u.). Claus.

			Claus.	
Ru	104	61,9	61.25	60,97
4 O	64	28,1		
RuO^4	168	100,0		

Bei Darst. (3) von E bilden sich zuweilen kleine schwarze, anscheinend rhomboedrische Krystalle, welche durch Einwirkung von Chlor unter Sauerstoffentwicklung in Tropfen von E übergehen, und daher vielleicht ein Salz eines noch höheren Rutheniumoxyds (vergl. Osmium) sind. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [5] 5, 539).

Ruthenium und Schwefel.

A. *Schwefelruthenium.* — Als *Laurit* in dem III, 1054, h angeführten Platinerz von Borneo, auch in solchem von Oregon. — Die Sulfide des Rutheniums entsprechen wahrscheinlich den Oxyden. — Rutheniumpulver nimmt beim Erhitzen mit Schwefel nur um einige Procente an Gewicht zu. — Aus den Rutheniumchloriden fällt Schwefelwasserstoff Niederschläge, die anscheinend freien Schwefel enthalten, jedenfalls nicht mit Sicherheit rein erhalten sind. Der schwarzbraune Niederschlag, welcher Schwefelammonium aus dem blauen Chlorür fällt, zeigte die Zusammensetzung Ru^2S^3, aus dem Sesquichlorid fällte Schwefelwasserstoff anfangs RuS^3, dann gelbbraunes RuS^2. Werden diese Schwefelmetalle im Kohlensäurestrom erhitzt, so entweichen unter Verpuffung Wasser und Schwefel, es bleibt Ru^2S^3 als schwarzgraues metallisches Pulver. Die feuchten Schwefelverbindungen oxydiren sich an der Luft, sie verlieren beim Erhitzen Wasser und verpuffen. Claus (*Ann. Pharm.* 59, 245).

Der *Laurit* krystallisirt in kleinen Körnern oder Kugeln des tesseralen Systems, mit stark glänzenden Krystallflächen und von eisenschwarzer Farbe. O mit matten gerundeten Ecken herrscht vor, mitunter ∞O∞, 2O2, ∞O2. — Beobachtete Combinationen O, ∞O∞, 2O2 und O, ∞O∞, ∞O2. Deutlich spaltbar nach O. Sartorius v. Waltershausen (*Ann. Pharm.* 139, 116). Härte über 7. Spec. Gew. über 6. — Wird weder von Salpetersalzsäure, noch von schmelzendem halbgesättigt-schwefels. Kali angegriffen, dagegen beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Beim Glühen in Wasserstoff entwickelt das Mineral anhaltend Schwefelwasserstoff, aber kein Wasser. Nach dieser Entschweflung lösen sich über 9 Proc. des Rutheniums in Salpetersalzsäure, vielleicht durch Bildung einer Legirung Ru^4Os. Wöhler (*Ann. Pharm.* 139, 116; 151, 374; *J. B.* 1866, 913; 1869, 1195).

			Wöhler.
24 Ru	2496	62,78	65,18
40 S	1280	32,19	31,70
Os	200	5,03	
$12Ru^2S^3,OsS^4$?	3976	100,00	

Dana (*Syst.*, 5. Ed. 74) bringt die Formel $RuS^2 + {}^1/_{20}Ru^4Os$ in Vorschlag.

B. *Rutheniumoxysulfid?* — Der durch Schwefelwasserstoff in wässriger Ueberrutheniumsäure hervorgebrachte Niederschlag hält Sauerstoff, da er noch viel Schwefelwasserstoff zu zersetzen vermag. Aber selbst wenn er mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, hält er weniger als 4 At. Schwefel auf 1 At. Ruthenium. Diese Niederschläge verglimmen, wenn sie an der Luft bei 100° getrocknet werden, plötzlich unter Entwicklung von schwefliger Säure zu basisch-schwefels. Rutheniumoxyd. Im Vacuum lassen sie sich trocknen, aber verglimmen sobald Luft in die Glocke eintritt; zwischen Papier gepreßt und neben Vitriolöl in einer luftgefüllten Glocke getrocknet, zeigen sie Schwefelsäuregehalt und verbrennen beim Erhitzen unter Verpuffung. Mit sehr überschüssigem kohlens. Natron und Salpeter geglüht, werden sie ohne Bildung von Ueberrutheniumsäure vollständig in rutheniums. und schwefels. Kali zerlegt. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 116, mit mehreren Analysen).

C. *Schwefelsaures Rutheniumoxyd.* $RuO^2,2SO^3$. — Wird aus Rutheniumsesquichlorid durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelruthenium mit Salpetersäure behandelt, so entsteht eine pomeranzengelbe Lösung, die zur Trockne verdampft eine gelbbraune amorphe Masse giebt, gepulvert dem Musivgold sehr ähnlich. Sie zerfließt an der Luft, schmeckt sauer und zusammenziehend und löst sich leicht in Wasser. Alkalien geben anfangs keinen Niederschlag, beim Eindampfen entsteht Rutheniumoxydhydrat. Claus (*Ann. Pharm.* 59, 246). — Giebt beim Glühen Rutheniumoxyd. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 460). — Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff nicht blau.

Ruthenium und Jod.

Rutheniumsesquijodid. Ru^2J^6. — Jodkalium verändert wässriges Kalium-Rutheniumsesquichlorid anfangs nicht. Nach einiger Zeit oder beim Erhitzen fällt schwarzes Sesquijodid von obiger Zusammensetzung. Claus (*Beitr.* 32).

Ruthenium und Chlor.

A. *Rutheniumchlorür.* — a. *Wasserfreies.* $RuCl^2$. — Man verfährt wie bei Darstellung (1) von Rhodiumchlorid (III, 1268), nur ist hier zweimaliges Behandeln mit Chlor ausreichend. Anfangs entweicht ein gelber Rauch,

vielleicht von einem höchsten flüchtigen Chloride [? Vergl. *Ann. Pharm.* 59, 244 o und *N. Petersb. acad. Bull.* 1, 110 o], später sublimirt etwas Sesquichlorid. Das Metall scheint nicht an Volum zuzunehmen. — Schwarz, theilweise krystallisch. Wasser zieht nur ein wenig Sesquichlorid aus. In Säuren unlöslich. Selbst mit Kalilauge zur Trockne verdampft, zersetzt es sich sehr wenig, so daß Salzsäure aus dem mit Wasser ausgewaschenen Rückstande nur etwas Sesquichlorid löst. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 238).

b. *Wässriges?* — Durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung des Sesquichlorids erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag und ein schön lasurblaues Filtrat, welches, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom verjagt ist, nur Rutheniumchlorür mit überschüssiger Salzsäure zu enthalten scheint. Die Zusammensetzung ist nicht durch Analysen festgestellt, weil die Verbindung weder für sich noch als Doppelsalz in feste Form gebracht werden konnte und weil sie sich sehr leicht in Sesquichlorid verwandelt. Alkalien fällen zwar aus der Lösung Sesquioxydhydrat, nicht Oxydulhydrat, aber vielleicht nur in Folge von Oxydation, wie Alkalien auch aus einer Iridiumsesquioxydlösung (III, 1293) unter Sauerstoffabsorption Oxydhydrat abscheiden. Dagegen machen folgende Umstände die Existenz eines Chlorürs in der Lösung wahrscheinlich: 1. Schwefelwasserstoff reducirt auch die Chloride anderer Platinmetalle. 2. Das bei der Bildung der blauen Lösung entstehende Sulfid hält nicht 3, sondern 4 und mehr At. Schwefel auf 2 At. Metall. 3. Auch durch andere reducirende Mittel, wie Zink, Quecksilbercyanid wird wässriges Rutheniumsesquichlorid blau. 4. Die Lösung des Rutheniumsesquichlorids, zur Trockne verdampft, liefert einen Rückstand, der in der Hitze grün und stellenweis blau wird, doch dabei zum Theil in eine basische Verbindung übergeht. — Die in dicker Schicht fast undurchsichtige Lösung des Chlorürs ist in der Kälte ziemlich beständig. Ammoniak scheidet einen violettblauen, nach einiger Zeit grau werdenden Niederschlag ab, während die Flüssigkeit schmutziggelb wird. Beim Eindampfen wird die blaue Lösung chromgrün. In dieser erzeugt Ammoniak einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit zum Theil mit kirschrother Farbe wieder auflöst, zum Theil in schwarzes, unlösliches Oxyd übergeht. Beim Erhitzen mit Salpetersäure nimmt sowohl die blaue wie die grüne Lösung die orangegelbe Farbe des Sesquichlorids an. Die etwas verdünnte und mit viel Salzsäure vermischte blaue Lösung entfärbt sich beim Erhitzen. Auch schweflige Säure bewirkt vollständige Entfärbung. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 239. — *Pogg.* 65, 220).

B. *Rutheniumsesquichlorid.* Ru^2Cl^6. — Man löst das Sesquioxydhydrat in Salzsäure und raucht bis zur Trockne ab. — Zerfließlich. Schmeckt stark zusammenziehend wie Gerbsäure, nicht metallisch. Löst sich bis auf eine basische Verbindung mit schön pomeranzengelber Farbe in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen erleidet das trockne Salz die unter A, b erwähnte Farbenveränderung. Die verdünnte Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Tagen, beim Erhitzen sogleich in Sesquioxydhydrat oder Sesquioxychlorid und Salzsäure (s. Sesquioxydsalze).

C. *Rutheniumchlorid.* $RuCl^4$. — Die salzsaure Lösung des Oxydhydrats ist anfangs gelb, wird aber beim Concentriren schön roth und hinterläßt ein braunrothes, hygroskopisches Salz, dem etwas Alkalimetallchlorid anhängt, weil das Oxydhydrat nicht alkalifrei erhalten werden kann. Löst sich in Wasser und in Weingeist mit der tief himbeerrothen Farbe der Rhodiumchloridlösungen. Schmeckt herb bitter. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 100; 4, 474). Scheint sich schwierig direct mit Chlorkalium zu vereinigen. EICHLER (*Bull. soc. nat. de Moscou* 1859, *No.* 1, 159).

Ruthenium und Stickstoff.

A. *Rutheniumoxydulhydrat-Ammoniak.* — a. $[2NH^3, Ru].O^2.H^2$, $4H^2O$. *Ruthenmonammiakoxydul.* CLAUS. *Ruthenosammoniumoxydhydrat.* — Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung von b neben Vitriolöl im Vacuum als dunkelgelbe, ins Braune spielende, porös schwammige, sehr leichte, voluminöse Masse, aus kleinen Krystallschuppen bestehend. Zerfließt an der Luft sogleich zu einer braunen, dicken Flüssigkeit, die wie conc. Kali riecht. Reizt die Zunge heftiger als ein Stück Aetzkali und erzeugt eine schmerzhafte, langandauernde Zungenkrankheit. Silbersalpeter scheint das einzige und nur sehr langsam wirkende Heilmittel. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome anfangs ruhig, dann unter Erglühen und Umherschleudern des reducirten Metalls. — Bildet mit Säuren Salze, welche denen von b ähnlich, nur dunkler sind. Keins dieser Salze ist näher untersucht worden. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 462). — b. $[4NH^3,Ru].O^2.H^2$. *Ruthenbiammiakoxydul.* CLAUS. *Ruthenodiammoniumoxydhydrat* in diesem Handbuche. — Nur in wässriger Lösung und in Form von Salzen bekannt. — Man fügt zu der warmen Lösung des Chlorids (III, 1338) allmählich frisch gefälltes Silberoxyd, bis alles Chlor aus der Lösung entfernt ist, und bis eine Probe der Flüssigkeit mit Silbersalpeter einen braunen Niederschlag giebt, der sich völlig in Salpetersäure löst. Die so erhaltene gelbe, stark alkalische Flüssigkeit hält Ruthenodiammoniumoxydhydrat, welches jedoch beim Einengen unter Verlust von Ammoniak in a übergeht. Die Flüssigkeit schmeckt auch bei Verdünnung stark ätzend und zusammenziehend und verursacht eine ähnliche Zungenkrankheit wie a; sie riecht nach Aetzkalilauge, schäumt beim Schütteln und zieht aus der Luft Kohlensäure an, ohne die alkalische Reaction zu verlieren. Sie treibt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, fällt Oxydhydrate aus den Metallsalzlösungen und löst, im Ueberschuß angewandt, die in Kali löslichen Oxyde, z. B. Thonerdehydrat, nicht die in Kali unlöslichen, in Ammoniak löslichen, wie Kupferoxydhydrat und Silberoxyd. Jedoch wird bei Gegenwart von Traubenzucker das Kupferoxydhydrat aufgelöst und beim Erwärmen oder längeren Stehen Kupferoxydul ausgeschieden. — Die Salze werden aus dem Chloride (III, 1338) durch Zersetzung mit Silbersalzen erhalten. Sie sind gelb, krystallisch, meist in Wasser löslich, nur das Platinchloriddoppelsalz ist schwerlöslich und daher direct durch Wasserstoffplatinchlorid fällbar. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 123; 4, 462).

a. Im Vacuum neben Vitriolöl.			CLAUS.	
$2NH^3$	34	13,94	13,90	14,42
Ru	104	42,62	42,53	42,78
O, $5H^2O$	196	43,44		
$[2NH^3,Ru].O^2.H^2,4H^2O$	244	100,00		

B. *Kohlensaures Rutheniumoxydul-Ammoniak.* *Ruthenodiammoniumsalz.* — Man erhitzt wässriges Ruthenodiammoniumchlorid mit überschüssigem kohlens. Silberoxyd, bis eine Probe des Filtrats chlorfrei ist, sättigt das Filtrat mit Kohlensäure und läßt freiwillig verdunsten. — Luftbeständige, hellgelbe, rhombische Prismen von alkalisch zusammenziehen-

dem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Leicht, schon in kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 461).

			CLAUS.	
4 NH^3	68	21,12		
Ru	104	32,30	32,00	32,28
CO^2	44	13,66	12,80	13,36
O, $5H^2O$	106	32,92		
$[4NH^3,Ru].O^2.CO,5H^2O$	322	100,00		

C. *Schwefelsaures Rutheniumoxydul-Ammoniak.* *Ruthenodiammoniumsalz.* — Man zersetzt gleiche At. Ruthenodiammoniumchlorid und schwefels. Silberoxyd und läßt das Filtrat neben Vitriolöl verdunsten. — Schön goldgelbe, große, völlig durchsichtige, rhombische Tafeln, die an der Luft einen Theil ihres Wassers verlieren und dadurch undurchsichtig, porcellanartig, besonders schön hellgoldgelb werden und den metallischen Glanz der sehr reinen Chrysophansäure erhalten. — Ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. CLAUS (*a. a. O.*).

			CLAUS.	
4 NH^3	68	20,00		
Ru	104	30,59	30,23	30,77
SO^3	80	23,53	23,12	23,65
O, $4H^2O$	88	25,88		
$[4NH^3,Ru].O^2.SO^2,4H^2O$	340	100,00		

D. *Rutheniumchlorür-Ammoniak.* *Ruthenodiammoniumchlorid.* — Man löst 16 g Ammonium-Rutheniumchlorid (F) in 250 cbcm Wasser, fügt 500 cbcm Ammoniakwasser von 0,96 spec. Gew. und 16 g kohlens. Ammoniak hinzu und erwärmt eine Stunde oder länger zum Kochen, bis die anfangs dunkelkirschrothe Flüssigkeit hell goldgelb geworden ist. Hierauf verdampft man zur Trockne, zerreibt die trockne Salzmasse und läßt sie einige Zeit mit 16 g Wasser stehen, wobei vorzugsweise Salmiak gelöst wird, wäscht dann auf dem Filter mit 70-proc. Weingeist, bis aller freie Salmiak entfernt worden, trocknet, löst in 60 cbcm kochendem Wasser unter Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak, filtrirt kochend und läßt erkalten. Auch die Mutterlauge giebt beim Abdampfen reines Salz. Bei der Bildung muß durch Einfluß des Ammoniaks das Rutheniumchlorid zu Chlorür reducirt werden. [Findet hierbei keine Gasentwicklung statt? S. M. J.]. — Durchsichtige, schief rhombische, flache Prismen, goldgelb, die größeren Krystalle mit einem Stich ins Orange, als Pulver hellgelb, von dem bitter salzigen Geschmack des Chlorkaliums. — Verliert bei 120° kein Wasser, bei stärkerem Erhitzen entweichen unter Zersetzung Wasser, Ammoniak und Salmiak, es bleibt schön silberweißer Rutheniumschwamm, an Volum das angewandte Salz vielfach übertreffend. — Kaltes Wasser löst weniger leicht, als heißes, aus dem das Salz leicht und schnell krystallisirt, Weingeist löst nicht und schwacher Weingeist nur sehr wenig. — Die Lösung erzeugt mit Wasserstoffplatinchlorid (s. III, 1343), Quecksilberchlorid (s. III, 1343), Kupfersalzen und mit verschiedenen anderen Metallsalzen schwerlösliche Fällungen. — Kali entwickelt in der Kälte und bei schwachem Erhitzen kein Ammoniak, Schwefelleberlösung sogleich. Silberoxyd und Silbersalze erzeugen unter Bildung von Chlor-

silber Ruthenodiammoniumoxydhydrat und Salze dieser Base. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 122; 4, 455).

			Claus.	
4 NH^3	68	22,90	22,22	22,08
Ru	104	35,01	35,75	35,60
2 Cl	71	23,91	24,00	24,00
3 H^2O	54	18,18		
$[4NH^3,Ru].Cl^2,3H^2O$	297	100,00		

E. *Ammonium-Rutheniumsesquichlorid.* — Man vermischt die conc. Lösung des Sesquioxydhydrats in Salzsäure mit Salmiak und dampft unter Zusatz von etwas Salpetersäure ein. Claus (*Ann. Pharm.* 59, 243). Ueber Darstellung dieses Salzes s. auch III, 1285 u. 1324. — Braunes Krystallpulver, dem Kaliumsalz ganz ähnlich. Im krystallisirten Zustande ziemlich schwer in Wasser löslich; krystallisirt jedoch aus seinen Lösungen nur schwierig und nur, wenn sie concentrirt sind. Claus.

			Claus.
4 NH^4Cl, 6 Cl	427	67,24	
2 Ru	208	32,76	32,7
$4NH^4Cl,Ru^2Cl^6$	635	100,00	

F. *Ammonium-Rutheniumchlorid.* — Man löst das durch Natron abgeschiedene Oxydhydrat in Salzsäure und dampft mit Salmiak ein. War das Oxydhydrat durch Kali gefällt, so wird auch dieses Doppelchlorid kaliumhaltig. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 107). Ueber Darstellung aus dem Erz s. III, 1324. Krystallisirt bei schnellem Erkalten oder beim Eindampfen als tief rothes Krystallpulver, aus prismatischen Krystallen bestehend, bei freiwilligem Verdunsten der sehr conc. Lösung in größeren, tief dunkelkirschrothen Oktaedern. Besonders in der prismatischen Form dem Rhodiumsalz $6NH^4Cl,Rh^2Cl^6,3H^2O$ (III, 1270) zum Verwechseln ähnlich. Giebt mit Ammoniak Salz D (s. dieses). Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 473).

			Claus.	
2 NH^4	36	10,20		
Ru	104	60,34	59,83	60,0
6 Cl	213	29,46	29,89	29,3
$2NH^4Cl,RuCl^4$	353	100,00		

G. *Salpetersaures Rutheniumoxydul-Ammoniak. Ruthenodiammoniumsalz.* — Das aus 1 At. Ruthenodiammoniumchlorid (III, 1338) und 2 At. salpeters. Silberoxyd erhaltene Filtrat wird neben Vitriolöl im Vacuum verdunstet. — Kleine, schwefelgelbe rhombische Prismen von starkem Glanz und kühlendem Geschmack, dem des Salpeters ähnlich. — Schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich hierauf unter Verglimmen, Funkensprühen, schwachem Verpuffen und Herumschleudern des Rutheniums. — Leicht in heißem, etwas schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 459).

			Claus.	
4 NH^3	68	20,48	20,50	
Ru	104	31,32	31,40	31,8
O	16	4,82		
N^2O^5	108	32,53	33,05	32,9
2 H^2O	36	10,85		
$[4NH^3,Ru].O^2.(NO^2)^2,2H^2O$	332	100,00		

Ruthenium und Kalium.

A. *Rutheniumsaures Kali.* — 1. Man glüht eine Gemenge von Ruthenium und Aetzkali mit Salpeter oder chlors. Kali. Die erhaltene Masse giebt eine schöne pomeranzengelbe Lösung, welche neutral ist, wenn nicht zu viel Salpeter und Aetzkali genommen waren. Sie schmeckt stark zusammenziehend, wie Gerbsäure, und färbt organische Körper schwarz, indem sie diese mit reducirtem Oxyd überzieht. Säure [oder Weingeist, CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 99)] fällen daraus sogleich ein schwarzes Oxyd, das entweder kalihaltig ist, oder, wenn von der Säure ein Ueberschuß genommen war, eine geringe Menge Säure enthält, und Sesquioxyd zu sein scheint, da es mit Salzsäure Rutheniumsesquichlorid giebt. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 237). — 2. Beim Behandeln der Ueberrutheniumsäure mit Kali (s. III, 1333). CLAUS.

B. *Schwefligsaures Rutheniumoxydulkali.* — Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf Kalium-Rutheniumsesquichlorid nur wenig ein. Wird ihre Lösung in Wasser auf das gepulverte Salz gegossen, so löst sich fast nichts auf, aber das Salz wird an der Oberfläche isabellgelb. Wenn die Lösung des Doppelsalzes mit schwefligs. Kali erhitzt wird, so wird sie tiefer roth und setzt wenig isabellgelbes Pulver ab. Wird die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, wieder aufgelöst und abgedampft, so setzt sich noch etwas der Verbindung ab. Die Lösung bleibt aber tief orangefarben. Bei sehr oft wiederholtem Eindampfen und Wiederauflösen erhält man zuletzt einen fast weißen Niederschlag. Vergl. III, 1308. CLAUS (*Petersb. acad. Bull.* 6, 274; *J. pr. Chem.* 42, 364).

			CLAUS.	
K^2O	94,2	27,53	27,54	
Ru	104	30,36	29,21	29,46
P	16	4,71		
2 SO^2	128	37,40	38,24	
$Ru.O^2.(SO)^2.O^2.K^2$	342,2	100,00		

C. *Kalium-Rutheniumsesquichlorid.* — Man löst das durch Neutralisiren des rutheniums. Kalis mit Salpetersäure niederfallende Sesquioxydhydrat in Salzsäure, raucht unter Zusatz von mehr Säure fast bis zur Trockne ab, verdünnt die saure Masse, filtrirt, engt ein und versetzt mit gesättigter Chlorkaliumlösung, wo Salz C ausfällt. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch viel Salz, durch Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung zu reinigen. Das gefällte Salz scheint zwar homogen, zeigt sich jedoch unter dem Mikroskop mit gelben Oktaedern, einer geringen Menge dunkelblauer Prismen und mit undurchsichtigen Körnern vermischt. Beim Uebergießen mit, durch Salzsäure angesäuertem Wasser lösen sich die Oktaeder und Prismen, und die Körner lassen sich durch Schlämmen entfernen. — Braunes, ins Violette spielendes Krystallpulver, aus glänzenden, mikroskopischen, $^1/_{100}$ Linie im Durchmesser haltenden, pomeranzengelben Würfeln bestehend, in denen die Oktaederform vorgezeichnet ist, mit ganz merkwürdigen Zeichnungen in den Richtungen der Axen. Von gelbbraunem Pulver. Schmeckt rein zusammenziehend, nicht metallisch bitter. Löst sich in kaltem Wasser

ziemlich schwer, in siedendem leichter, in Weingeist von 80 Proc. nicht. Doch wird es aus conc. wässriger Lösung nur theilweise durch Weingeist gefällt. In Weingeist lösliche Chlormetalle vergrößern die Löslichkeit in Weingeist. Conc. Salmiaklösung löst fast gar nicht. Ueber die Zersetzung der Lösung durch Wasser s. Rutheniumsesquioxydsalze. CLAUS (*Pogg.* 65, 215. — *Ann. Pharm.* 59, 242).

				CLAUS.		DEVILLE u. DEBRAY.
4 KCl	298,4	41,48	40,80	40,31	40,50	40,0
2 Ru	208	28,91	28,96	28,48	28,91	29,7
6 Cl	213	29,61				30,2
$4KCl,Ru^2Cl^6$	719,4	100,00				99,9

Außerdem fand CLAUS 48,3 u. 48,95 Proc. Chlor (Rechn. 49,34). — Das analysirte Salz wurde vorher bei 200° mit Chlor behandelt. CLAUS. Das von DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 411) untersuchte war roth. Vergl. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 479).

D. *Kalium-Rutheniumchlorid.* — Ein von BERZELIUS (*Pogg.* 13, 477) als $6KCl,Ir^2Cl^6$ beschriebenes Salz war hauptsächlich Kalium-Rutheniumchlorid und hielt daneben wahrscheinlich noch Iridium und überschüssiges Chlorkalium. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 250. — *N. Petersb. acad. Bull.* 1, 103). — Das Sesquichloridsalz C wird beim Behandeln mit Salpetersalzsäure nur langsam und unvollständig in D verwandelt. Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlors. Kali verflüchtigt sich sehr viel Ruthenium als Ueberrutheniumsäure. Einmal wurde D erhalten, als rutheniums. Kali zur Abscheidung des Sesquioxyds mit zu viel Salpetersäure versetzt wurde, das hierbei entstehende braune Filtrat gab beim Abdampfen mit Salzsäure zuerst viel Salpeter, dann bei weiterem Abdampfen der rosenrothen Mutterlauge ein rothes Salz, das beim Waschen zuerst mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist zu reinem Salz D wurde. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 243. — *N. Peterb. acad. Bull.* 1, 110). — 1. Man löst das Rutheniumoxydhydrat [Darst. (2)] in Salzsäure und dampft mit Chlorkalium zur Krystallisation ab. — 2. Man schmelzt 1 Th. Ruthenium mit 4 Th. Salpeter und 1 Th. Kalihydrat im Silbertiegel, löst in Wasser und übersättigt die völlig klare abgegossene Lauge mit Salzsäure, bis sich das anfangs abgeschiedene Sesquioxydhydrat wieder gelöst hat, dampft die grünlichgelbe Lösung wiederholt etwas ab und läßt Chlorkalium und Salpeter anschießen. Wenn die Mutterlauge beginnt röthlich zu werden, dampft man rasch ein, filtrirt noch heiß, wäscht das auf dem Filter befindliche Salz mit conc. Salmiaklösung, zuletzt mit Weingeist und reinigt durch Umkrystallisiren. Läßt das Salz beim Lösen in wenig Wasser einen schwarzbraunen Rückstand, enthält es somit noch Sesquichlorid (vergl. III, 1328), so reinigt man es durch Lösen in wenig Wasser, Filtriren und Umkrystallisiren. — Rothe, wasserfreie Reguläroktaeder. Früher wurde ein rothes Krystallpulver erhalten, aus sehr kleinen, völlig durchsichtigen, rosenrothen sechsseitigen Prismen mit zugespitzten Enden bestehend, daher nach CLAUS vielleicht dimorph. — Leicht in Wasser löslich, leichter als alle anderen entsprechenden Kalium-Platinmetallchloride. Die Lösung ist rosenroth mit einem Stich ins Violette, von der des Natrium-Rhodiumchlorids nicht zu unterscheiden. Schmeckt bitter, dem Iridiumchlorid ähnlich. Sehr wenig löslich in conc. Salmiaklösung, unlöslich in Weingeist von 70 Proc. Wird durch Reductionsmittel schwer angegriffen. Vgl. Rutheniumoxydsalze (III, 1332). CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 103).

			Claus.	
2 KCl	149,2	37,75	39,12	38,32
Ru	104	26,32	25,95	26,54
4 Cl	142	35,93	34,92	35,12
$2KCl,RuCl^4$	395,2	100,00	99,99	99,98

E. *Salpetrigs. Rutheniumsesquioxyd-Kali.* $6K.O.NO,Ru.O^6.(NO)^6$. Claus. S. III, 1328. — Das Salz ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 29, 427; 34, 344). Vergl. auch Lang (*K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.* 7, *No.* 7, 10). Es ist schwer in Wasser, leicht in salpetrigs. Kali löslich. Claus (*Russ. Zeitschr. Pharm.* 1, 303; *J. B.* 1863, 697).

Ruthenium und Natrium.

Natrium-Rutheniumsesquichlorid? — Wird als halbkrystallische, zerfließliche, in Weingeist leicht lösliche Masse erhalten. Beim Erhitzen wird sie trocken, aber zugleich grün und blau, verhält sich somit wie ein Gemenge von Kochsalz und Rutheniumsesquichlorid. Claus (*Ann. Pharm.* 59, 243).

Ein salpetrigs. Doppelsalz entsteht bei Einwirkung von salpetrigs. Natron auf Rutheniumchloridlösungen. Gibbs. Das salpetrigs. Rutheniumsesquioxyd-Natron verhält sich wie das Kalisalz. Claus.

Ruthenium und Barium.

Barium-Rutheniumsesquichlorid? — Die gemischten Lösungen trocknen zu einer zerfließlichen Masse ein, welche sich wie das Natriumsalz verhält, aus der jedoch Weingeist das Rutheniumsesquichlorid zieht und Chlorbarium zurück läßt. Claus (*a. a. O.*).

Ruthenium und Zink.

Rutheniumzink. — Anscheinend regelmäßige, hexagonale Prismen, bei fast vollständigem Verdampfen des Zinks sich bildend. Fängt an der Luft Feuer und verbrennt mit schwacher Verpuffung. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 412).

Ruthenium und Zinn.

Rutheniumzinn. — Man schmelzt im Kohlentiegel 1 Th. Ruthenium mit 10 bis 15 Th. Zinn, läßt langsam erkalten und zieht das überschüssige Zinn mit Salzsäure aus. Ungewöhnlich prachtvolle Würfel von genau 90°. Deville u. Debray (*a. a. O.*).

			Deville u. Debray.
Ru	104	30,59	33
2 Sn	236	69,41	67
$RuSn^2$	340	100,00	100

Das angewandte Ruthenium war nicht ganz rein. Deville u. Debray.

Ruthenium und Kobalt.

Kobaltchlorid-Ammoniak mit Rutheniumchlorid. Luteokobaltsalz. — $[12NH^3,Co^2].Cl^6,3RuCl^4$. — Löslich in verdünnter Salzsäure. Gibbs (III, 1286).

Rutheniumsesquichloriddoppelsalze geben keinen Niederschlag mit Luteokobaltchlorid und scheinen keine Doppelsalze damit zu bilden. GIBBS.

Ruthenium und Quecksilber.

Ruthenodiammonium-Quecksilberchlorid. $[4NH^3, Ru].Cl^2, HgCl^2$. — Man fällt siedendes wässriges Ruthenodiammoniumchlorid durch Quecksilberchlorid. Nach dem Erkalten bleiben nur Spuren Ruthenium gelöst. — Gelb, krystallisch, fast unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. Liefert beim Glühen silberweißen Rutheniumschwamm. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 350).

Ruthenium und Platin.

Ruthenodiammonium-Platinchlorid. — Man gießt Wasserstoffplatinchlorid in das wässrige Chlorid (III, 1338). Schwerlöslicher, krystallischer Niederschlag, dem Kaliumplatinchlorid ähnlich, aber aus mikroskopischen Nadeln bestehend. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 457).

			CLAUS.
4 NH^3	68	11,66	
Ru	104	17,84	17,55
Pt	198	33,96	34,03
6 Cl	213	36,54	36,30
$[4NH^3,Ru].Cl^2,PtCl^4$	583	100,00	

Ruthenium und Iridium.

Rutheniumiridium. — Das Gemisch von 8 Th. Ruthenium und 1 Th. Iridium hat das spec. Gew. 14. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 412).

Ueber die natürlichen Verbindungen von Ruthenium mit anderen Platinmetallen, wie sie im Osmiumiridium vorkommen, s. III, 1278.

FÜNFZIGSTES KAPITEL.

OSMIUM.

Außer den (III, 1052, 1278 u. 1323) erwähnten Abhandlungen:

Fremy. *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 511.
Fritzsche u. Struve. *Petersb. acad. Bull.* 6, 81; *J. pr. Chem.* 41, 97; *J. B.* 1847 u. 1848, 461. — Gerhardt's Bemerkungen: *Compt. chim.* 1847, 304.
Claus. *Petersb. acad. Bull.* 6, 285; *J. B.* 1847 u. 1848, 461.
Butlerow. *Petersb. acad. Bull.* 10, 177; *J. B.* 1852, 429.
Eichler. *Bull. de la soc. impér. des naturalistes de Moscou* 32, *No. I*, 152; *J. B.* 1860, 214.
Gibbs. *Sill. Am. J.* [2] 29, 427; *J. B.* 1860, 217.
Claus u. Jacoby. *N. Peters. acad. Bull.* 6, 145; *J. B.* 1863, 295.

Geschichte. Wie beim Iridium.

Vorkommen. Wie beim Iridium, mit Ausnahme des Vorkommens (3). — Im Laurit (III, 1323).

Darstellung. Aus den bei Darstellung des Iridiums [III, 1284 (1), 1285 (2), 1287 (4 u. 5), 1288 (6)] und Rutheniums [III, 1323 (1 u. 2), 1324 (3)] erhaltenen Destillaten, welche außer wässriger Ueberosmiumsäure auch Salz-, Salpeter- oder Salpetersalzsäure halten. — 1. Man läßt gereinigte u. erwärmte Ueberosmiumsäure in einem Wasserstoffstrome verdunsten und leitet das Gasgemenge durch ein Rohr, welches an einer Stelle glühend erhalten wird. Hier setzt sich das Osmium als compacter Ring ab. Berzelius. — 2. Man fällt mit Salzsäure versetzte wässrige Ueberosmiumsäure bei etwa 40° mit Quecksilber und erhitzt den Niederschlag im Wasserstoffstrome. Berzelius. — 3. Man fällt aus der Ueberosmiumsäure nach (III, 1360) Osmiumoxyd-Ammoniak, löst es in warmer conc. Salzsäure, verdampft unter Zusatz von wenig Salmiak zur Trockne und glüht in einer Retorte, so lange sich noch Salzsäure, Stickstoff und Salmiak entwickeln. So bleibt das Osmium als blaugraue, metallglänzende Masse. Berzelius. — 4. Die mit Ammoniak versetzte Ueberosmiumsäurelösung (oft wird eine solche gelegentlich erhalten) wird mit Salmiak und kohlens. Natron zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen, wo Osmium als schwarzes Pulver bleibt. Wöhler (*Pogg.* 31, 161). — 5. Man stellt aus der Ueberosmiumsäure nach (III, 1364, 1) osmiums. Kali dar, behandelt letzteres mit Salmiak, wäscht das sich abscheidende Osmiumchlorür-Ammoniak (III, 1361) mit Salmiaklösung und glüht es im Wasserstoffstrome. Das so erhaltene Osmium ist metallglänzend und läßt beim Verbrennen im Sauerstoff nur Spuren Rückstand. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 523; 44, 391). — 6. Man fällt aus der rohen Ueberosmiumsäurelösung durch Schwefel-Wasserstoff Schwefelosmium oder Osmiumoxysulfid, schließt letzteres nach [III, 1282 (4)] mit Kochsalz und Chlor auf, zieht das

Natriumosmiumchlorid mit Wasser aus, fällt mit Salmiak, wäscht das Ammoniumosmiumchlorid mit Salmiaklösung und erhält durch Erhitzen desselben in bedecktem Tiegel einen sehr schönen Osmiumschwamm. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 4, 474; 6, 163, 167). — 7. Man zersetzt Schwefelosmium durch 4- bis 5-stündiges Glühen bei Nickelschmelzhitze. Hierzu leitet man die beim Destilliren roher Ueberosmiumsäure übergehende reine Säure in Ammoniak, sättigt die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff, kocht bis zur Abscheidung des Schwefelosmiums längere Zeit, und trocknet dasselbe auf dem Filter bei nicht zu hoher Temperatur (s. III, 1355). Das Glühen des Schwefelosmiums wird in einem Tiegel von Gaskohle vorgenommen, der innen glatt, mit eingeriebenem Deckel gut verschließbar ist und mit Hülfe von Sand als Zwischenlage in einen zweiten, gleichfalls gut bedeckten Tiegel von feuerfestem Thon eingesetzt wird. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 393).

Eigenschaften. Nach (1) dichte Masse, in dünnen Blättchen etwas elastisch-biegsam; vom Glanze des Osmiumiridiums und etwa 10 spec. Gew. Im völlig dichten Zustande würde es wahrscheinlich schwerer sein als Iridium, da Osmiumiridium um so specifisch schwerer ist, je mehr das Osmium vorwaltet. — Nach (2) schwarzes Pulver, welches bei Druck Metallglanz annimmt, von etwa 7 spec. Gewicht. — Nach (3) lose zusammenhängende, poröse, blaugrauweiße, stark metallglänzende Masse. BERZELIUS. — Das nach (7) dargestellte Osmium bildet glänzende, leicht zertheilbare Stücke, etwas heller bläulich als Zink. Es wird durch Erhitzen auf Rhodiumschmelzhitze (s. über den angewandten Apparat das Original) metallischer, weniger bläulich und zeigt nachher das spec. Gew. 21,3 bis 21,4. Schmelzt man Osmium mit 8 Th. Zinn bei Rothgluth im Kohlentiegel, so löst es sich im Zinn und scheidet sich bei langsamem Erkalten in sehr kleinen und sehr harten Krystallen (anscheinend ∞O∞. ∞O) aus, die durch Auflösen des Zinns in Salzsäure isolirt werden. Dagegen erhält man durch Behandeln von Osmiumzink mit Salzsäure amorphes und sehr leicht entzündliches Osmiumpulver (III, 1281). Verflüchtigt man aber das Zink des Osmiumzinks, was bei Gußeisenschmelzhitze vollständig erfolgt, und erhitzt das rückständige Osmium im Kohlentiegel auf Rhodiumschmelzhitze, so wird es so hart, daß es Glas ritzt, und sehr dicht, aber zeigt kein Anzeichen beginnender Schmelzung, da die unregelmäßigen Höhlungen, mit denen es angefüllt ist, nicht abgerundet sind. Selbst bei dieser Temperatur verdampft es gar nicht (es schmilzt und verdampft nicht beim Weißglühen in der Kohlengrube, TENNANT), erst bei einer Hitze, bei welcher Ruthenium in vollem Fluß ist, verdampft es schnell, auch jetzt ohne daß vorheriges Schmelzen bemerkbar ist. S. über diese gefährlichen Versuche die Originalarbeit. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 399 f.). Aus der Formengleichheit des Osmiumiridiums mit wechselndem Gehalt beider Metalle schließt G. ROSE (*Berl. Akad. Abhandl.* 1849, 98), daß sowohl Osmium, wie Iridium die Krystallform des Osmiumiridiums besitzen. — Das Osmium zeigt ähnliche Contactwirkungen wie das Platin (I, 2, 44). THÉNARD u. DULONG. DEVILLE u. DEBRAY.

Osmium ist *2-*, *4-* und vielleicht *mehrwerthig* [OsO^4]. Zuweilen tritt das Doppelatom *6-werthig* auf. — Atomgewicht = 199,4. BERZELIUS (*K. Vet. Akad. Handl.* 1828, 81) trocknete Kaliumosmiumchlorid bei gelinder Glühhitze im Chlorgase, reducirte mit Wasserstoff und wog das Chlorkalium. Aus dem Chlorverlust berechnet sich Os = 199,70 (Cl = 35,457; KCl = 74,594); aus dem Chlorkalium unter denselben Voraussetzungen Os = 198,77. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 515) fand bei einem Versuche, als Er eine gewogene Menge Osmium zu Ueberosmiumsäure verbrannte, Os = 199,55. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 152), welche viele Osmiumverbindungen untersuchten, nehmen Os = 199,4 an.

Verbindungen des Osmiums.

Ueber Einwirkung von Sauerstoff und von Oxydationsmitteln auf Osmium s. Ueberosmiumsäure (III, 1351); über Einwirkung von Chlor s. Osmium und Chlor (III, 1357). — Man erkennt die Osmiumverbindungen daran, daß sie mit wenig kohlensaurem Natron auf Platinblech vor dem Löthrohr geglüht Ueberosmiumsäure entwickeln, welche durch den Geruch bemerkt wird und die Weingeistflamme leuchtend macht (III, 1323). BERZELIUS.

Osmium und Sauerstoff.

A. *Osmiumoxydul.* OsO. — a. *Wasserfreies.* — Man erhitzt ein Gemenge von schwefligs. Osmiumoxydul-Kali, CLAUS, oder schwefligs. Osmiumoxydul, JACOBY, mit kohlens. Natron im Kohlensäurestrom bis zur Zersetzung und zieht mit Wasser aus. — Grauschwarzes Pulver, in Säuren unlöslich. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 152).

			JACOBY.
Os	199,4	92,57	92,6
O	16	7,43	7,4
OsO	215,4	100,00	100,0

b. *Gewässertes.* — 1. Von BERZELIUS erhalten. Da aber das von BERZELIUS beschriebene grüne Chlorür (III, 1357) Osmiumchlorid und Wasser hielt, so sind auch das daraus mittelst Kalihydrat bereitete Oxydulhydrat, die Oxydulsalze und das wasserfreie Oxydul unreine Verbindungen. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 150). — 2. Man erhitzt schwefligs. Osmiumoxydul unter Kohlensäure [bei Luftabschluß?] längere Zeit mit höchst conc. Kalilauge, wobei das Hydrat als blauschwarzer Niederschlag erhalten wird, der schnell unter möglichstem Luftabschluß mit heißem Wasser gewaschen wird. — Zieht ebenso rasch wie Eisenoxydulhydrat Sauerstoff aus der Luft an. CLAUS u. JACOBY (*a. a. O.*).

B. *Osmiumsesquioxyd.* Os^2O^3. — a. *Wasserfreies.* — Man erhitzt ein Gemenge des Salzes $6KCl,Os^2Cl^6,6H^2O$ mit kohlens. Natron schwach im Kohlensäurestrom und laugt mit Wasser aus. — Schwarz, wasserfrei, nicht in Säuren löslich. Nicht analysirt. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 161).

b. *Gewässertes.* $Os^2.O^6.H^6$. — Wird aus wässrigem Kaliumosmiumsesquichlorid durch Zusatz von Kali sofort als braunröthlicher Niederschlag gefällt, der theilweise in Kali löslich ist, aber beim Sieden dunkler gefärbt wieder herausfällt. Nicht analysirt. — Auch nach dem Trocknen in Säuren löslich, doch giebt die salzs. Lösung nicht mehr so reine und

gut krystallisirbare Salze mit Chloralkalimetallen, wie solche auf anderen Wegen (III, 1362 u. 1368) erhalten werden. CLAUS u. JACOBY (*Das.*).

Osmiumsesquioxydsalze. — Nur das Kalium- und das Ammoniumosmiumsesquichlorid sind genauer bekannt. Ersteres ist dunkelroth, in conc. Lösung prachtvoll tief kirschroth. Die Lösung zersetzt sich leicht, besonders beim Erhitzen, bräunt sich und setzt schwarzes basisches Chlorosmium ab. Sie schmeckt stark zusammenziehend, der Gerbsäure ähnlich, mit widerlich süßlichem Nachgeschmack. — Reines und kohlens. Kali fällen bräunlichrothes Hydrat (s. o.), Ammoniak verhält sich ähnlich, jedoch ist der Niederschlag ammoniakhaltig und löst sich, wahrscheinlich unter Bildung einer ammoniakalischen Osmiumbase, im überschüssigen Ammoniak. — Salpeters. Silberoxyd fällt alles Osmium als schmutzig graubraunen Niederschlag, in Ammoniak ohne Farbenveränderung löslich. — Gerbsäure färbt beim Erhitzen blau durch Reduction zu Chlorür; Weingeist, längere Zeit unter Zusatz von etwas Salzsäure damit gekocht, färbt violettblau, ebenfalls durch Reduction. — Schwefelwasserstoff giebt sogleich einen braunschwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Os^2S^3. Schwefelammonium wirkt ähnlich; der Niederschlag ist im Ueberschuß des Schwefelammoniums unlöslich. CLAUS u. JACOBY (*Das.*).

C. *Osmiumoxyd.* OsO^2. — a. *Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt Kaliumosmiumchlorid mit trocknem kohlens. Natron im Kohlensäurestrom und zieht mit Wasser und Salzsäure aus. In luftgefüllten Gefäßen verflüchtigt sich etwas Ueberosmiumsäure. — 2. Man erhitzt das getrocknete Hydrat C, b, β im Kohlensäurestrom, wobei nach dem Wasser etwas Ueberosmiumsäure entweicht. BERZELIUS. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 167) erhitzen das Hydrat stark im bedeckten Tiegel, wo sich Wasserstoff, Ueberosmiumsäure und Wasser entwickeln: $2Os.O^4.H^4 = OsO^2 + OsO^4 + 2H^2O + 4H$. — Schwarzes Pulver. BERZELIUS. Nach (1) schwarzgraues, unlösliches, sehr indifferentes Pulver. Nach (2) dunkel kupferrothe, metallglänzende Stücke. CLAUS u. JACOBY. — Hält bei abgehaltener Luft Rothglühhitze ohne Zersetzung aus. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern. Wasserstoff reducirt bei gewöhnlicher Temperatur. BERZELIUS.

b. *Gewässertes.* — α. OsO^2,H^2O. — Beim Erhitzen von β auf 200° in trocknem Stickstoff. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 520). — β. $OsO^2,2H^2O$. — 1. Bei der Reduction der Ueberosmiumsäure durch Weingeist, CLAUS, und durch viele andere organische Körper (III, 1353 f). BUTLEROW (*Petersb. acad. Bull.* 10, 177). — 2. Conc. wässriges Kaliumosmiumchlorid bleibt beim Vermischen mit kohlens. Kali oder Natron anfangs unverändert, setzt aber allmählich schwarzes Oxydhydrat ab, durch verdünnte Salzsäure von anhängendem Kali zu befreien. Das Filtrat ist blaßgelb. Bei zu viel kohlens. Kali bleibt das meiste Osmium mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Stehen, sogleich beim Kochen fast vollständig ab. BERZELIUS. Das durch Erhitzen von Kaliumosmiumchlorid mit Kali erhaltene Oxydhydrat ist immer kalihaltig. CLAUS u. JACOBY. — 3. Reiner und leichter wird es erhalten beim Versetzen des osmiums. Kalis mit sehr verdünnter Schwefelsäure, (Vitriolöl würde das Hydrat wieder

lösen), FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 520), oder mit Salpetersäure, wobei sehr viel Ueberosmiumsäure frei wird ($2K^2.O^2.OsO^2 + 4H.O.NO^2 = 4K.O.NO^2 + Os.O^4.H^4 + OsO^4$), und ein schwarzes, lockeres, etwas schleimiges Hydrat niederfällt, das unter großer Volumverminderung zu sehr schweren, schwarzbraunen Stücken mit schwachem Kupferglanze eintrocknet. — Beim Erhitzen werden unter Verpuffung und Funkensprühen Oxyd, Ueberosmiumsäure, Wasser und Wasserstoff gebildet. Das noch feuchte Hydrat löst sich ziemlich leicht, das getrocknete sehr schwer in Salzsäure; in Salpetersäure und Schwefelsäure ist es nicht ohne Oxydation löslich. CLAUS (*Pogg.* 65, 202). CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 168). Die Lösung in conc. Salzsäure ist anfangs purpurfarben, wird hierauf gelbbraun, zuletzt grün und beim Erhitzen bräunlichgelb. Schweflige Säure färbt dann rein gelb und scheidet auch beim Sieden nichts aus. Zink fällt Metall in schwarzen Flocken. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 140, 256). Nach FREMY lösen Säuren das Oxydhydrat mit brauner Farbe. Salmiak fällt die Lösungen roth. Wasserstoff reducirt in der Kälte unter Lichtentwicklung. FREMY.

	b, *a*.		FREMY.
Os	199,4	79,95	79,68
O^3H^2	50	20,05	
OsO^2,H^2O	249,4	100,00	

β hat nach CLAUS (bei BUTLEROW und *N. Petersb. acad. Bull.* 6, 168) die oben angegebene Formel.

γ. $OsO^2,5H^2O$? — In dem hellgelben, aus einer Osmiumoxydlösung durch sehr verdünntes Ammoniak gefällten Niederschlage, welcher sich sehr leicht mit Ammoniak zu einer braunen Osmiumbase verbindet, sieht CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 164, 168) ein dem $RuO^2,5H^2O$ entsprechendes Hydrat.

Osmiumoxydsalze. — Salze mit Sauerstoffsäuren sind sehr wenig bekannt. Das Chlorid ist mennigroth, leicht in Wasser und Weingeist mit goldgelber Farbe löslich. Die Lösungen zersetzen sich schnell, um so leichter, je verdünnter sie sind, unter Abscheidung von Oxydhydrat oder Oxychlorid, Bildung von Ueberosmiumsäure und freier Salzsäure. Gegenwart von freier Salzsäure und besonders von Chloralkalimetallen verzögert die Zersetzung, daher die Chloriddoppelsalze zwar beständiger sind als das Chlorid, aber sich ähnlich, besonders beim Sieden der verdünnten wässrigen Lösungen zersetzen. Vergl. Ruthenium III, 1327. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 162). Das Kaliumosmiumchlorid ist dunkelbraun, von zinnoberrothem Pulver, schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem mit grünlichgelber Farbe löslich, unlöslich in Weingeist. BERZELIUS. Aehnlich verhält sich das Ammoniumsalz, das Natriumsalz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 167). — Die verdünnte wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird nach einiger Zeit durch anfangende Zersetzung grünlich, beim Sieden wird sie schwarz und trübe, riecht nach Ueberosmiumsäure und hält freie Salzsäure (das unzersetzte Salz, so wie Ueberosmiumsäure reagiren neutral) nebst Osmiumsesquichlorid, aber auch letzteres zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen, so daß die Flüssigkeit farblos und alles Salz in Oxychlorid (III, 1358), Ueberosmiumsäure und freie Salzsäure zersetzt wird. — Wiederholtes Behandeln mit Weingeist oder weingeistigem

Schwefelwasserstoff reducirt, wenn gleich schwierig, zu Sesquichlorid. CLAUS u. JACOBY (*Das.* 162). — Zink schlägt Osmium unvollständig nieder. VAUQUELIN. H. ROSE. Eisenvitriol verändert nicht, H. ROSE, er entfärbt und reducirt, obwohl schwierig, bei starkem Erhitzen. CLAUS (*Beitr.* 30). Gerbsäure reagirt anfangs nicht, beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau. Bei Gegenwart von Platinchlorid erzeugt Gerbsäure bei längerem Kochen eine grünliche Färbung. CLAUS (*Beitr.* 30 u. 51). Oxalsäure verändert auch nach längerer Zeit nicht. H. ROSE. Ameisens. Natron verändert in der Kälte nicht, beim Erhitzen entsteht ein schwarzer Niederschlag von Osmium. H. ROSE. CLAUS. Salpetrigs. Kali verändert auch beim Kochen nicht. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 344). Zinnchlorür giebt einen bräunlichen Niederschlag. H. ROSE. — Schwefelwasserstoff erzeugt in der Kälte erst bei längerem Stehen, beim Erhitzen sogleich einen bräunlichgelben Niederschlag. H. ROSE. Der in der Hitze erzeugte Niederschlag ist schwarz. Selbst bei wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen ist vollständiges Ausfällen sehr schwer zu erreichen. CLAUS (*Beitr.* 30). Schwefelammonium fällt einen bräunlichgelben Niederschlag, im Ueberschuß nicht ganz unlöslich, durch Säuren wieder vollständig fällbar. H. ROSE. Nach CLAUS (*Beitr.* 31) bewirkt Schwefelammonium nur geringe Trübung und Verdunkelung der Flüssigkeit, beim Erhitzen fällt Schwefelosmium nieder, welches in Schwefelammonium etwas löslich ist. Bei großem Ueberschuß von Schwefelammonium entsteht anfangs nur eine dunkle Färbung, erst nach und nach fällt Schwefelosmium nieder. Bei Gegenwart von Rutheniumsesquichlorid erzeugt Schwefelammonium einen geringen Niederschlag von Schwefelruthenium; viel Schwefelammonium bewirkt keine Fällung, nur wird die Flüssigkeit heller. Beim Erhitzen fällt ein kleiner Theil des Schwefelrutheniums nieder. CLAUS (*Beitr.* 47). — Jodkalium erzeugt erst nach längerem Stehen einen schwarzen Niederschlag und bläuliche Färbung der Flüssigkeit. H. ROSE. Nach CLAUS (*Beitr.* 29) färbt Jodkalium schnell dunkler, später, ohne einen Niederschlag zu bilden, tief purpurroth, auch beim Erhitzen.

Kali entfärbt in der Kälte, vielleicht unter Bildung von in Kali löslichem Hydrat γ; bei längerem Stehen oder schnell beim Erhitzen setzt sich blauschwarzes Hydrat β ab. H. ROSE. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 164). Aus der sehr conc. Lösung des Kaliumosmiumchlorids scheidet Kali das Salz unverändert ab, weil letzteres in Kalilösung schwerer löslich ist, als in Wasser. CLAUS (*Beitr.* 28). — Bei Gegenwart von Platinchlorid scheidet Kali zuerst Kaliumplatinchlorid ab; beim Erhitzen löst sich das Salz mit röthlicher Färbung, ohne daß sich Osmiumoxyd abscheidet. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid fällt beim Erhitzen das Iridiumoxyd mit heraus, aber ohne Blauwerden der Flüssigkeit. CLAUS (*Beitr.* 51). — Ammoniak verändert die concentrirtere Lösung anfangs nicht, aber färbt sie nach einiger Zeit braun und bewirkt die Abscheidung eines braunen Niederschlages, ohne daß die Flüssigkeit dabei entfärbt wird. Beim Erhitzen treten diese Erscheinungen schneller ein, bei Zusatz von Wasser verschwindet die braune Fällung wieder. Sehr verdünntes Ammoniak erzeugt einen gelblich weißen Niederschlag (vergl. γ oben), welcher bald braun wird; in verdünnten Lösungen entsteht auch hier eine braune Lösung. H. ROSE. Nach CLAUS (*Beitr.* 29) verändert viel Ammoniak an-

fangs nicht und erzeugt nach einiger Zeit eine weiße Trübung. Beim Erhitzen färbt sich hierauf die Flüssigkeit etwas dunkler und scheidet einen schmutzig weißgelben Niederschlag ab, der wahrscheinlich eine Verbindung von Osmiumchlorid und Ammoniak ist. Bei Gegenwart von Platinchlorid entsteht zuerst Ammoniumplatinchlorid; viel Ammoniak löst alles mit gelber Farbe; beim Kochen trübt sich die Lösung nicht, beim Erkalten entsteht eine weiße Trübung. — Ist Palladiumchlorür vorhanden, so bildet Ammoniak einen krystallischen schmutziggelben Niederschlag; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit braun ohne Niederschlag. Viel Ammoniak löst anfangs alles, dann entsteht eine weiße Trübung und ein gelblichgrüner Niederschlag. — Bei Gegenwart von Rhodiumchlorid bewirkt Ammoniak zuerst eine gelbe Fällung von Rhodiumoxydhydrat, welches beim Erhitzen durch Osmiumoxydhydrat schwarz wird. Viel Ammoniak löst alles; beim Erhitzen entsteht ein brauner Niederschlag. — Bei Gegenwart von Iridiumchlorid bewirkt viel Ammoniak vollständige Lösung, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen braungelben Niederschlag ab, doch bleibt die Lösung braun. — Ist Rutheniumsesquichlorid zugegen, so scheidet wenig Ammoniak etwas Rutheniumsesquioxydhydrat ab, viel Ammoniak bildet eine olivengrüne Lösung, beim Erhitzen braun werdend und einen geringen gelblichbraunen Niederschlag ausscheidend. Claus (*Beitr.* 42 bis 52). — Ueber Einwirkung von kohlens. Alkalien s. H. Rose (*Handb. d. anal. Chemie*, Leipzig 1867, 1, 371 f.). — Borax oder $^2/_3$-gesättigt-phosphors. Natron verändern anfangs nicht; erst nach einiger Zeit in der Kälte, beim Erhitzen sogleich, entsteht ein schwarzer Niederschlag. H. Rose. Claus. — Salpeters. Silberoxyd giebt einen schwarzen, durch Ammoniak röthlichbraun, durch Salpetersäure wieder schwarz werdenden Niederschlag. H. Rose. Es fällt dunkelolivengrünes Silberosmiumchlorid, das alles Osmium hält, durch wenig Ammoniak mennigroth wird und sich jetzt in Wasser mit gelber Farbe löst. Claus (*Beitr.* 29). Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 165). Bei Gegenwart von Palladiumchlorür ist der Niederschlag zwar anfangs olivengrün, wird aber nach einiger Zeit schmutziggelb, bei Gegenwart von Platinchlorid ist er ockergelb, bei Gegenwart von Iridiumchlorid dunkelschwarzgrau, bei Gegenwart von Rutheniumsesquichlorid ist die überstehende Flüssigkeit rosenroth. Claus. — Salpeters. Quecksilberoxydul fällt gelblichweiß, H. Rose, hellbraunröthlich; der Niederschlag hält alles Osmium. Claus (*Beitr.* 29). Bei Gegenwart von Platinchlorid ist der Niederschlag hellbraungelblich, von Palladiumchlorür schwarzgrau (Palladiumreaction), von Rhodiumchlorid braunroth, von Iridiumchlorid tief braun, von Rutheniumsesquichlorid schmutzig violettroth. Claus (*Beitr.* 42 bis 52). — Essigs. Bleioxyd fällt die Osmiumchloridlösung nicht, während es die übrigen Platinmetalle, mit Ausnahme des Platin- und Rutheniumchlorids fällt. Claus (*Beitr.* 29). — Quecksilbercyanid verändert die Lösungen in der Kälte nicht, beim Erhitzen färbt es sie grün und erzeugt dann einen schwarzen Niederschlag. Claus. Ferrocyankalium verändert anfangs nicht, beim Erhitzen wird die Lösung chromgrün, H. Rose, Claus, dann dunkelblau. Claus. Ferridcyankalium verändert in der Kälte nicht, beim Erhitzen färbt sich die Lösung dunkelgrün. Rhodankalium färbt die Lösung nur etwas dunkler. Claus.

D. *Osmiumsäure.* OsO^3. Sonst *osmige Säure.* Nicht für sich bekannt. S. osmiums. Kali (III, 1364).

Durch Destillation einer aus Platinrückständen mit 3 Th. Salpeter bereiteten Schmelze mit Vitriolöl erhielt Mallet (*Sill. Am. J.* [2] 29, 49; *J. B.* 1860, 213) bei der freiwillig eintretenden Erwärmung zuerst gelbe Tropfen, die langsam zu einer ungebleichtem Bienenwachs ähnlichen Masse erstarrten, später farblose Ueberosmiumsäure. Die gelbe Masse ließ sich unverändert destilliren und war etwas schmelzbarer und flüchtiger als Ueberosmiumsäure. Unter Wasser ge-

schmolzen, färbte sie dieses gelb und gab Dämpfe aus, deren Geruch etwas verschieden von dem der Ueberosmiumsäure erschien, die Augen aber [wie letztere] heftig reizte. Kali färbte die wässrige Lösung dunkelbraunroth. In Röhren eingeschmolzen, sublimirte die gelbe Substanz im directen Sonnenlichte zu salmiakähnlichen, aber gelben Kuchen, nicht in langen Nadeln wie die Ueberosmiumsäure. Aber nach kurzer Zeit wurde das Sublimat dunkel und nach 24 Stunden vollständig schwarz. Ueberosmiumsäure zeigt nichts ähnliches. Die schwarze Masse lieferte beim Erhitzen Nadeln, die zwar noch gelblich, sonst aber nicht verschieden von Ueberosmiumsäure erschienen, und hinterließ ein schwarzes Oxyd. Hiernach sieht MALLET in der gelben Masse entweder ein Gemenge von Ueberosmiumsäure und freier Osmiumsäure [hiergegen spricht, daß Osmiumsäure sich nach FREMY bei der Abscheidung aus ihren Verbindungen augenblicklich zersetzt, S. M. J.], oder ein Gemenge von Ueberosmiumsäure mit der damals nicht genau bekannten Ueberrutheniumsäure, [hiergegen spricht, daß sich letztere nicht auf die angegebene Weise destilliren läßt; daß sie sehr krystallisch ist und nach dem Schmelzen unter Wasser sehr leicht krystallisirt, nicht wie obige Masse sehr langsam, wachsähnlich erstarrt; daß die Ueberrutheniumsäure nicht auf die Augen einwirkt, obige anscheinend noch stärker als Ueberosmiumsäure. S. M. J.]. Vergl. auch überosmiums. Kali (III, 1364).

E. *Ueberosmiumsäure.* OsO^4. — Sonst *Osmiumsäure.* — *Bildung.* 1. Das Osmium oxydirt sich in der Kälte und selbst bei 100° nicht im Sauerstoff, dagegen leicht bei stärkerer Hitze an der Luft. BERZELIUS (*K. Vet. Akad. Handl.* 1828, 81). Doch riecht das Osmiumpulver, wiewohl sehr schwach, H. ROSE, sehr merklich, DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 392), nach Ueberosmiumsäure. Das mittelst Zink zertheilte Osmiumiridium (III, 1281, *Vorläufiges Rösten*) giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ueberosmiumsäure ab und entzündet sich gegen 400° unter Bildung dieser Verbindung; hatte man das Osmium auf Rhodiumschmelzhitze erhitzt, so oxydirt es sich erst bei einer über dem Schmelzpuncte des Zinks liegenden Temperatur. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 402, 394). Das durch Quecksilber oder Ameisensäure reducirte Osmium läßt sich entzünden und fährt dann fort zu glimmen; das dichtere erlöscht, wenn es vom Feuer genommen wird. Die niederen Oxyde des Osmiums verflüchtigen sich als Ueberosmiumsäure, wenn sie an der Luft erhitzt werden. BERZELIUS. — 2. Osmium zersetzt in der Hitze den Wasserdampf und bildet mit dem Sauerstoff desselben Ueberosmiumsäure. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 149). — Das heftig geglühte Osmium ist in Salpetersäure, Salpetersalzsäure und in anderen Säuren unlöslich, das weniger stark geglühte löst sich langsam in mäßig starker Salpetersäure, leicht in Salpetersalzsäure, und noch leichter in erwärmter conc. Salpetersäure als Ueberosmiumsäure, die bei der Destillation übergeht. Auch entsteht diese Säure beim Erwärmen niederer Osmiumoxyde oder der Chlorosmiumdoppelsalze mit Salpetersäure. BERZELIUS. — 3. Beim Einleiten von mit Chlorgas gemengtem Chlorosmiumdampf in Kalkmilch, BERZELIUS, oder wenn man Osmiumoxydhydrat in conc. Kalilauge vertheilt, und in die kalte Flüssigkeit Chlor leitet. In letzterem Falle destillirt die Säure schon bei der Reactionswärme, etwa bei 60°, während die Flüssigkeit noch viel freies Kali hält. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 170). — 4. Neben Osmiumoxydhydrat bei der Zersetzung des osmiums. Kalis durch verdünnte Säuren, FREMY, CLAUS u. JACOBY; oder bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung dieses Salzes, wobei Kali-

hydrat frei wird und die erzeugte Ueberosmiumsäure sich verflüchtigt. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 170). — 6. Poröses Osmium bildet als + Pol von zwei Bunsen'schen Elementen sogleich Ueberosmiumsäure. Befindet sich das Osmium unter Natronlauge, so färbt sich dieses durch Aufnahme der Säure tief gelb, während sich auf dem — Pol eine dünne Metallschicht absetzt. Diese Lösung wird durch Salpetersäure nicht gefällt [und hält somit kein osmiums. Kali], sondern nur unter Freiwerden von Ueberosmiumsäure entfärbt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 146, 376).

Darstellung. 1. Man erhitzt Osmium in einem langsamen Sauerstoffstrom. Die meiste Ueberosmiumsäure setzt sich in der erkälteten Vorlage ab, nur 2 bis 3 Proc. gehen mit dem Sauerstoff weiter und werden durch vorgelegtes Kali aufgenommen. BERZELIUS. Ueber einzuhaltende Vorsichtsmaßregeln, so wie über die ähnliche Darstellung aus Osmiumiridium s. III, 1281, *Vorläuf. Rösten.* — 2. Man schmelzt ein inniges Gemenge von 3 Th. Osmiumiridium und 1 Th. Salpeter in irdenem Tiegel bei starkem Rothglühen, bis die Masse teigig geworden und Dämpfe von E entwickelt, löst nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, neutralisirt in einer Retorte mit einem Gemisch von gleichen Th. Vitriolöl u. Wasser und destillirt die Ueberosmiumsäure rasch ab. Diese überzieht die Vorlage mit einer weißen Rinde und schmilzt dann unter der wässrigen Flüssigkeit zu Tropfen zusammen. WOLLASTON (*Schw.* 57, 82; *Pogg.* 16, 167). — 3. Aus den bei Darstellung von Iridium [III, 1284 (1), 1285 (2), 1287 (4 u. 5), 1288 (6)] und Ruthenium [III, 1323 (1 u. 2), 1324 (3)] erhaltenen Destillaten, welche gewöhnlich außer wässriger Ueberosmiumsäure auch Salz-, Salpeter- oder Salpetersalzsäure halten, gewinnt man reine Ueberosmiumsäure, indem man in einer Retorte mit großer, gut abgekühlter Vorlage etwa $^1/_4$, BERZELIUS, etwa $^1/_3$ abdestillirt. Dabei geht vorzugsweise E über. Das Destillat wird [mit Kalkmilch nicht ganz neutralisirt, LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, 191)] mit Kali deutlich alkalisirt und wieder zu $^1/_3$ destillirt. So erhält man in der Vorlage eine vollkommen reine Ueberosmiumsäure, theils als conc. Lösung, theils wasserfrei in schönen, großen Krystallen, wie sie nach (1) nicht erhalten werden. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 173). BUTLEROW (*Petersb. acad. Bull.* 10, 178). — 4. Durch Destillation von osmiums. Kali mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Sublimirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden [anscheinend monoklinischen, MALLET (*Sill. Am. J.* [2] 29, 50)] Nadeln, erstarrt nach dem Schmelzen zur weißen, durchscheinenden, krystallischen Masse, welche sich bei Handwärme wie Wachs biegen läßt. Schmilzt leichter als Wachs zur öligen Flüssigkeit. VAUQUELIN. Kocht und verdampft unzersetzt bei mäßiger Wärme, WÖHLER (*Pogg.* 31, 164), gegen 100°. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 403). Sublimirt selbst im Standgefäße bei geringer Temperaturdifferenz in Nadeln von einem Orte zum andern. WÖHLER. Dampfdichte, bei 246° und 285° genommen, 8,89 und 8,88. DEVILLE u. DEBRAY. — Löst sich leicht, VAUQUELIN, sehr langsam selbst bei ihrem Schmelzpuncte, BERZELIUS, in Wasser zur farblosen Flüssigkeit. — Röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus. TENNANT. VAUQUELIN. CLAUS. — Schmeckt ätzend und brennend,

dem Gewürznelkenöl ähnlich, VAUQUELIN, süßlich, TENNANT, pfefferartig kratzend. CLAUS. — Riecht unerträglich stechend, dem Chlor und Jod ähnlich. VAUQUELIN. Luft, mit dem Dampf vermischt, greift schon in äußerst geringer Menge beim Einathmen die Lungen an, bewirkt langwierige Schleimabsonderung und erregt im Auge brennenden Schmerz. BERZELIUS. WÖHLER. Auch Hautkrankheit kann dadurch bewirkt werden. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 78, 1502). Vergl. auch DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 400). Als Gegenmittel empfiehlt CLAUS (*Petersb. acad. Bull.* 6, 286) sogleich Schwefelwasserstoff einzuathmen.

Zersetzungen. 1. Die Ueberosmiumsäure läßt sich unzersetzt im Wasserstoff verdampfen; leitet man jedoch das Gemenge ihres Dampfes mit Wasserstoff durch ein an einem Puncte glühendes Rohr, so erfolgt hier die Reduction des Osmiums ohne Explosion und ohne sich in die kälteren Theile des Gemenges fortzupflanzen. Auch die Weingeistflamme reducirt die Ueberosmiumsäure (s. III, 1323). BERZELIUS. — 2. Auf glühenden Kohlen verpufft die Säure wie Salpeter. THÉNARD. — 3. In wässriger Lösung wird die Ueberosmiumsäure durch folgende Körper reducirt: Durch Phosphor, TENNANT, FISCHER. — Fast durch alle Metalle, auch durch Quecksilber, welches ein Amalgam bildet, durch Silber, welches sich schwärzt, aber nicht durch Gold, Platin, Rhodium und Iridium. TENNANT. Die Metalle fällen aus der reinen wässrigen Lösung nur wenig Osmium nebst einem überosmiums. Metalloxyd [?], aus der mit einer Säure versetzten alles. BERZELIUS. Zink, Kadmium, Zinn und Eisen fällen das Osmium als blau- oder rothschwarzes Pulver, das lange suspendirt bleibt, wodurch die Flüssigkeit blau erscheint. An Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber legt sich das Osmium fest an, ohne die Flüssigkeit zu bläuen. Ist das Zink mit Platin in Berührung, so setzt sich das Osmium mit rothgrauer Farbe an das Glas in der Nähe des Platins. Blei fällt unvollständig und zugleich ein weißes Pulver. Silber läuft verschiedenfarben, zuletzt schwarz an, auch in so verdünnten Lösungen, daß sie kaum Geruch zeigen. Erst beim Glühen an der Luft verliert das Silber den Osmiumüberzug. FISCHER (*Pogg.* 12, 499). — Eisenvitriol reducirt zu Osmiumoxyd mit basisch-schwefels. Eisenoxyd gemengt, Zinnchlorür bringt eine braune Fällung hervor, die durch Salzsäure mit brauner Farbe gelöst wird. H. ROSE. — Die wässrige Ueberosmiumsäure wird ferner durch sehr viele organische Verbindungen geschwärzt und zu Oxydhydrat reducirt, namentlich durch folgende: Durch Gerbsäure. Sie färbt anfangs purpurn, dann dunkelblau. TENNANT. Die Verbindung läßt sich ohne sichtbare Veränderung zur Trockne abdampfen und stellt dann eine glänzend schwarzblaue, lösliche, amorphe Schicht dar. Erst beim Auflösen derselben in sehr viel Ueberosmiumsäure beginnt die Oxydation der Gerbsäure, welche durch Erwärmung sehr beschleunigt wird und sich durch Abscheidung von schwarzem Osmiumoxyd kund thut. Nach dem Erhitzen mit etwas Ammoniak läßt sich die Flüssigkeit filtriren. Das Osmiumoxyd erscheint schleimig, nicht körnig, ist daher wohl mit einer organischen Substanz verbunden. Das klare Filtrat ist rothbraun, hält einen huminähnlichen Körper, Oxalsäure und vielleicht Korksäure. BUTLEROW (*Petersb. acad. Bull.* 10, 183). — Talg und fette Oele schwärzen sich bald. BERZELIUS. — Die mit Kali oder Kalk neutralisirte [? vergl. oben] Säure wird beim Kochen mit ameisens. Natron unter Kohlensäureentwicklung blau gefällt. DÖBEREINER u. WEISS (*Ann. Pharm.* 14, 17 u. 251). — Die farblose Lösung der Ueberosmiumsäure in Weingeist oder Aether setzt in 24 Stunden alles Osmium ab. BERZELIUS. Der Weingeist wird hierbei zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt, das Osmium als $OsO^2,2H^2O$ abgeschieden. CLAUS (bei BUTLEROW). — Rohrzucker re-

ducirt in der Kälte nicht in 2 Tagen, bei 30 bis 60° allmählich zu Osmiumoxydhydrat. Als Oxydationsproducte des Zuckers treten Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und vielleicht Zuckersäure auf. Butlerow. — Stärke verhält sich ähnlich, nur verläuft die Oxydation weit langsamer; als Oxydationsproducte zeigen sich Oxalsäure, etwas Kohlensäure und wahrscheinlich Zuckersäure. Gummi reducirt bei 80° langsam unter Bildung von Oxalsäure, vielleicht auch von Essigsäure und anderen nicht näher bekannten Substanzen. Sublimirtes Indigblau reducirt äusserst wenig, gefälltes kräftiger bei erhöhter Temp., Oxydationsproducte sind Isatin, dann Oxalsäure [auch Indiglösung wird entfärbt, Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 171)]. Salicin färbt schon in der Kälte, besonders aber beim Erwärmen anfangs gelb, dann braun, zuletzt schwarz; Oxydationsproducte: salicylige und Salicylsäure nebst Oxalsäure. Harnsäure reducirt sehr bald bei gelindem Erwärmen; Oxydationsproducte: Oxalsäure, Harnstoff, vielleicht auch Alloxan und Allantoin. Terpentinöl reducirt schon bei gewöhnlicher Temp. unter Bildung eines amorphen Harzes. Mannit färbt die verdünnte Ueberosmiumsäure auch nach halbjähriger Einwirkung selbst in der Wärme nur etwas bräunlich, Glycerin amethystfarben, nach Zusatz von Ammoniak sapphirblau. Butlerow. — Aus Jodkaliumlösung scheidet Ueberosmiumsäure Jod ab. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 171). — Salzsäure verändert weder für sich, noch bei Gegenwart von Weingeist, und entwickelt kein Chlor. Setzt man aber zu dem weingeistigen Gemisch etwas Kali, so nimmt die Lösung nach einigen Tagen die Farbe einer Lösung von Kaliumosmiumchlorid an. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 116). — Die Lösung der wässrigen Säure in sehr vorwaltendem Ammoniak schwärzt sich in der Kälte langsam, in der Wärme in einigen Stunden und setzt unter langsamer Stickstoffentwicklung einen durchsichtigen gelbbraunen Ueberzug ab. Berzelius. Derselbe besteht aus Osmiumoxydhydrat-Ammoniak, gebildet nach der Gleichung: $3OsO^4 + 10NH^3 = 3(2NH^3,OsO^2,H^2O) + 4N + 6H^2O$. Gef. auf 4 At. N 2,86 At. der Osmiumbase statt 3. Claus (*a. a. O.*). — Mit einer kalischen Lösung der Ueberosmiumsäure bildet Ammoniak Osmiamsäure. Fritzsche u. Struve. — Die wässrige Säure wird durch steigende Mengen schwefliger Säure gelb, braun (roth, Claus u. Jacoby), grün, endlich tief indigblau gefärbt, Berzelius, wobei nacheinander schwefligs. Osmiumoxyd, schwefligs. Osmiumsesquioxyd, endlich schwefligs. Osmiumoxydul entstehen. Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 154). — 4. Schwefelwasserstoff zersetzt die trockne Säure schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung in Schwefelosmium und Wasser. Berzelius. Aus der reinen wässrigen Säure fällt Schwefelwasserstoff Oxysulfide, aus der mit Salzsäure versetzten Vierfach-Schwefelosmium. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 119).

Ob Ueberosmiumsäure sich mit Salzbasen verbinden läßt, bleibt zweifelhaft. Hierüber, so wie über eine noch höhere Oxydationsstufe des Osmiums s. überosmiumsaures Kali (III, 1366).

			Berzelius.	Fremy.
Os	199,4	75,6	76,16	75,13
4 O	64	24,4		
OsO^4	263,4	100,0		

Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 515).

Osmium und Phosphor.

A. *Phosphorosmium.* — Osmium, in Phosphordampf geglüht, nimmt ihn unter Feuerentwicklung auf. Die Verbindung ist nach starkem Glühen weiß und metall-

glänzend, nach sehr schwachem schwarz, durch den Strich Metallglanz erhaltend. Sie entzündet sich an der Luft bisweilen von selbst, und verbrennt ohne Flamme und Geruch nach Ueberosmiumsäure zu phosphors. Osmiumoxydul. BERZELIUS.

B. *Phosphorsaures Osmiumoxydul?* — a. Durch Verbrennen des Phosphorosmiums. In kalter Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löslich, mit heißer Ueberosmiumsäure bildend. — b. Durch Behandeln des Oxydulhydrats [? vergl. (III, 1346)] mit wässriger Phosphorsäure. — Dunkelblaugrün, schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

Osmium und Schwefel.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt das Osmium im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. BERZELIUS. — Schwefelwasserstoff fällt aus den salzs. Lösungen sämmtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen (Sesquioxyd haltenden) jedoch schwierig [sogleich, CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 156, 160)]. Alles so erhaltene Schwefelosmium ist dunkelgelbbraun und löst sich ein wenig in Wasser mit dunkelgelber Farbe; es löst sich leicht in Salpetersäure, und zwar bei vorwaltendem Schwefelosmium zu schwefels. Oxydul, bei vorwaltender warmer Salpetersäure, wobei zugleich Ueberosmiumsäure verdampft, zu schwefels. Oxyd. BERZELIUS. — Das durch Sättigen ammoniakalischer Lösungen von Ueberosmiumsäure mit Schwefelwasserstoff und Kochen erhaltene Schwefelosmium entzündet sich bei etwas erhöhter Temp. und verflüchtigt sich fast vollständig als schweflige Säure und Ueberosmiumsäure. Bei nicht zu hoher Temp. getrocknet verliert es bei Nickelschmelzhitze auch ohne Mitwirkung von Kohlenstoff allen Schwefel. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 393, 402).

A. *Zweifach-Schwefelosmium.* OsS^2. — 1. Aus Kaliumosmiumchlorid und Schwefelwasserstoff. Siehe (III, 1349). Dunkelgelbbraun, in Wasser wenig mit gelber oder rothgelber Farbe löslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen nicht reichlicher als Wasser, nach dem Trocknen gar nicht. BERZELIUS. — 2. Osmiums. Kali wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Zweifach-Schwefelkalium und gewässertem Zweifach-Schwefelosmium zersetzt. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 521).

B. *Zwei- und Dreifach-Schwefelosmium.* OsS^2, OsS^3. — Durch Glühen des Vierfach-Schwefelosmiums im Vacuum. Hält auf 199,4 Th. Osmium 79,35 (Rechn. 80) Schwefel. — Wird beim Glühen im Wasserstoffstrome sehr langsam zu Osmium reducirt. Selbst nach 4-stündigem Glühen hält der darüber streichende Wasserstoff noch Schwefelwasserstoff. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelosmium.* OsS^4. — Wässrige Ueberosmiumsäure wird durch Schwefelwasserstoff sogleich schwarzbraun gefärbt, aber erst bei Säurezusatz unter Entfärbung der Flüssigkeit gefällt. Der Niederschlag ist schwarzbraun, nach dem Trocknen schwarz. In einer luftleeren Retorte entwickelt er beim Glühen Schwefel, verglimmt, wird grau metallglänzend und ohne Gasentwicklung zu B. Löst sich nicht in ätzenden, kohlens. und Schwefelwasserstoff-Alkalien. BERZELIUS. Der aus salzsaurer Ueberosmiumsäure erhaltene Niederschlag hält auf 1 At. Osmium 4 At. Schwefel, ist sehr wasserreich, säuert sich sehr stark beim Trock-

nen, was ohne Gefahr bei 100° geschehen kann, und hält in trocknem Zustande etwa 1/4 des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt. Salpetersäure oxydirt sehr leicht. Der aus der Lösung gefällte schwefels. Baryt ist gelb und osmiumhaltig. Wasserstoff entschwefelt beim Glühen. Nach einer Stunde hält das Osmium gewöhnlich nicht mehr als 2 Proc. Schwefel (bei Anwendung von 1 g Schwefelosmium). CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 119).

D. *Osmiumoxysulfid.* — Fällt man wässrige (nicht angesäuerte) Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoff, so hält der Niederschlag Sauerstoff und auf 1 At. Osmium kaum 3 At. Schwefel. CLAUS (*a. a. O.*).

E. *Schwefligsaures Osmiumoxydul.* — Von BERZELIUS als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd beschrieben, von CLAUS u. JACOBY seiner Natur nach erkannt. — Man versetzt wässrige Ueberosmiumsäure mit überschüssiger schwefliger Säure, verdampft die dunkelblau gewordene Flüssigkeit (vgl. III, 1354), BERZELIUS, fast bis zur Trockne oder bis sich die blaue Verbindung als Gallerte absondert, welche dann ausgewaschen wird. Oder man fällt das Salz durch Erwärmen mit schwefels. oder kohlens. Natron, welche nicht zersetzen. Bei sehr conc. schwefliger Säure setzt sich E manchmal schon von selbst als blaue Gallerte ab. CLAUS u. JABOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 154). Auch beim Behandeln von osmiums. Kali mit schwefliger Säure erhielt FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 520) eine blaue Verbindung. — Beim Auswaschen läuft das Wasser anfangs (wegen Gehalt an Schwefelsäure) blau ab, dann farblos. Das Auswaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr hält, erfordert fast eine Woche. Das Filtrum muß möglichst mit Wasser gefüllt bleiben, sonst oxydirt sich das Salz zu leichtlöslichem schwefelsaurem, das Filtrat wird blau und schwefelsäurereicher als vorher. Nach dem Auswaschen preßt man möglichst zwischen Papier und trocknet zwischen vielfach zusammengefaltetem Papier bei 100°. — Schwarzblaues, mattes, luftbeständiges Pulver. Bei unvollständigem Auswaschen, somit schwefelsäurehaltig, bildet es schwere, blauschwarze Stücke von Kupferglanz. CLAUS u. JACOBY. So erhielt es BERZELIUS, der es daher auch in Wasser theilweise mit blauer Farbe löslich fand. — Entwickelt beim Erhitzen zuerst Wasser, (es ist wasserfrei, CLAUS u. JACOBY), dann Ueberosmiumsäure, zuletzt viel blaues, schwefelsäurehaltiges Sublimat, BERZELIUS, indem es sich in Schwefelosmium, Ueberosmiumsäure und schweflige Säure zersetzt: $2Os.O^2.SO = OsS + OsO^4 + SO^2$, welche letztere beiden einen geringen Antheil der ursprünglichen Verbindung regeneriren. CLAUS u. JACOBY. Man erhält auch ein blaues Sublimat beim Erhitzen von schwefelhaltigem Osmium in Sauerstoff. Dasselbe ist weniger flüchtig als die zugleich gebildete Ueberosmiumsäure und in Wasser fast unlöslich. BERZELIUS. Nach vollem Glühen läßt es Osmium von blauweißem Metallglanz und der Form der angewandten Stücke. — In erhitztem Wasserstoffgase verliert der gewaschene und getrocknete [schwefelsäurehaltige ?] Rückstand Wasser, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und zuletzt viel blaues Sublimat, und läßt Osmium, mit wenig Schwefel verbunden. BERZELIUS. — Unlöslich in Wasser. CLAUS u. JACOBY. — Salzsäure löst leicht und vollständig mit schön indigblauer Farbe, jedoch ohne zu zersetzen oder schweflige Säure auszutreiben. Chlorbarium trübt erst nach langem Erhitzen die Lösung. Kohlensaures, sowie freies Kali schlagen das Salz unverändert nieder. Nur bei längerem Sieden mit sehr conc. Kali bilden sich Oxydulhydrat und schwefligsaures Kali. CLAUS u. JACOBY. Vor dem Eintrocknen ist das Salz in ätzenden und kohlens. Alkalien löslich, aus

diesen Lösungen wird es durch Salzsäure größtentheils gefällt, doch bleibt die darüberstehende Flüssigkeit durch Gehalt an Osmiumsesquichlorid [?, wohl eher durch schwefligs. Osmiumoxydul mit Chlorkalium, S. M. J.] braun. Aus der mit Salz- oder Schwefelsäure versetzten blauen Lösung fällt Eisen alles Osmium. Berzelius.

			Claus u. Jacoby.	
Os	199,4	71,37	71,00	
O	16	5,72		
SO^2	64	22,91	22,8	22,8
$Os.O^2.SO$	279,4	100,00		

F. *Schwefelsaures Osmiumoxydul.* — Scheint nach E blau und leichtlöslich zu sein. Claus u. Jacoby. Auch beim Schmelzen von Osmiumiridium mit halbgesättigt-schwefels. Kali im Destillirapparat erhält man ein blaues, in Wasser lösliches, saures Sublimat. Berzelius. Löst man Schwefelosmium in unzureichender Salpetersäure oder Osmiumoxydulhydrat [? vergl. III, 1346] in Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelbraungrüne Lösung, die beim Abdampfen eine dunkelgraubraune Masse läßt. Diese ist leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird durch kohlens. Ammoniak, Kali oder Natron nicht gefällt, mit welchen sie beim Abdampfen einen grünbraunen Rückstand liefert. Hat man hierbei kohlens. Ammoniak angewandt, so giebt der Rückstand bei der Destillation Wasser und schwefligs. Ammoniak und läßt graues, metallglänzendes Schwefelosmium. Berzelius.

G. *Schwefelsaures Osmiumoxyd.* — Löst man Schwefelosmium in überschüssiger kalter Salpetersäure und dampft ab, so verflüchtigt sich etwas Ueberosmiumsäure, es bleibt ein dunkelgelbbrauner Syrup, in Wasser mit braungelber Farbe löslich. — Die Lösung röthet stark Lackmus, sie schmeckt herb, weder sauer, noch metallisch, wird durch schweflige Säure etwas blasser, nicht blau. Sie wird durch Alkalien gefällt und giebt mit Chlorbarium einen gelben, Osmium haltenden Niederschlag. Berzelius.

Es gelang Vauquelin nicht, Osmium mit Jod durch Erhitzen in einem Glasrohr zu vereinigen.

Osmium und Chlor.

Das Chlorgas wirkt nicht auf kaltes Osmium ein; leitet man trocknes Chlor über Osmium, welches in einem langen Rohre erhitzt wird, so entsteht zuerst Osmiumchlorür als dunkelgrünes Sublimat, dann ein gelber Nebel von Osmiumchlorid, der sich in größerer Entfernung vom Osmium als rothes Sublimat absetzt. Berzelius. Das dunkelgrüne Sublimat ist wasserhaltiges Chlorür; entfernt man vor dem Ueberleiten des Chlors möglichst alle Feuchtigkeit, und erwärmt im Chlorgase zuerst gelinde, dann erst stärker, so sind nur die ersten Antheile des Sublimats chromgrün gefärbt. Später folgt ein dichter, schwarzer Anflug von wasserfreiem Chlorür, dann ein solcher von mennigrothem Chlorid, wenig betragend, beide bilden sich nur in kleiner Menge (zu 0,06 bis 0,1 g aus 1 g Metall) und nicht mehr, nachdem das Osmium durch die Hitze dichter geworden ist. Aus dem scheinbar unangegriffenen Metall zieht Wasser etwas Chlorid mit hellgelber Farbe. — Wasser löst aus den amorphen Anflügen zuerst das Chlorid (mit gelber) nebst einem Theil des Chlorürs (mit blauer Farbe) zu einer chromgrünen Flüssigkeit, später löst sich auch das schwarzblaue Chlorür mit indigblauer Farbe, so daß eine grünblaue Lösung entsteht. Diese wird jedoch bald unter Bildung von Sesquichlorid purpurroth und schließlich durch mehr Wasser entfärbt, unter

Zersetzung, Freiwerden von Ueberosmiumsäure und Salzsäure und Abscheidung eines schwarzen Gemenges von Oxydul und Oxyd, das sich in starker Salzsäure mit grüner Farbe löst. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 149). — Feuchtes Chlor bildet mit Osmium als Hauptproduct dunkelgrüne Nadeln, BERZELIUS, und nur wenig mennigrothes Chlorid, endlich auch etwas durch Chlor gelblich gefärbte Ueberosmiumsäure. Dabei ist die Ausbeute, obwohl gering, doch bedeutender als bei trocknem Chlor, auch lassen sich aus dem braungefärbten Osmium 20 Proc. Chlorid ausziehen. CLAUS u. JACOBY. Die grünen Nadeln lösen sich in wenig Wasser zur schön grünen Flüssigkeit, welche sich bald unter ähnlichen Erscheinungen wie oben zersetzt. BERZELIUS.

A. *Osmiumchlorür.* — *Bildung* s. oben. Das frisch ausgewaschene Oxydulhydrat, sogleich in Salzsäure gebracht, löst sich mit indigblauer Farbe, welche jedoch sehr schnell durch Oxydation in violett, dunkelroth (Sesquichlorid) und schließlich in gelb (Chlorid) übergeht. Durch reducirende Substanzen, wie Gerbsäure oder Ferrocyankalium, wird auch die Lösung des Chlorids, durch Gerbsäure oder längeres Behandeln mit Weingeist werden die des Sesquichlorids blau. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 152). Vergl. Ruthenium.

B. *Osmiumsesquichlorid.* Os^2Cl^6. — Scheint nicht für sich, sondern nur in Doppelsalzen darstellbar. CLAUS u. JACOBY. Ueber vorübergehende Bildung aus Chlorür und Chlorid s. oben. Scheint braun oder purpurroth zu sein. Stellt man z. B. gesättigte wässrige Ueberosmiumsäure mit Salzsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs zusammen und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Vitriolöl ab, so bleibt ein glänzender, purpurner Firniß von metallischem Geschmack, die Haut schwärzend, an der Luft weich werdend, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Alkalien zuerst ein purpurnes klares Gemisch, welches bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt. BERZELIUS.

C. *Osmiumchlorid.* $OsCl^4$. — Wird, wie oben angegeben, als rothes Sublimat erhalten. War das Chlorgas feucht, oder wird das Chlorid der Luft dargeboten, so verwandelt es sich zuerst in einen durchsichtigen gelben Ueberzug, dann in eine dunkelzinnoberrothe krystallische Masse, nicht in der Wärme der Hand schmelzend, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, in der Wärme der Hand schmelzend, die wahrscheinlich reicher an Wasser sind, als die rothen Krystalle, vielleicht aber auch im Chlorgehalt verschieden sind. [$2HCl, OsCl^4, nH^2O$? S.M.J.]. — Das Chlorid löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich mit mehr Wasser grün, wird dann schnell undurchsichtig, und zersetzt sich unter völliger Entfärbung, wie die des Chlorürs. BERZELIUS. Salzsäure, besonders aber Chloralkalimetalle verzögern die Zersetzung. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 162).

D. *Osmiumoxychlorid.* — Der durch Sieden des verdünnten wässrigen Kaliumosmiumchlorids gebildete schwarze Niederschlag (III, 1348) hält 72,1 Proc. Os, 4,9 Cl u. 23,0 O und H^2O. Er verpufft nicht beim Erhitzen, sondern liefert Wasser, Ueberosmiumsäure und ein geringes blaugrünes Sublimat von Chlorür und Chlorid. Er löst sich sehr schwer in Säuren, vollkommen in Salpetersalzsäure unter Bildung von Chlorid und Ueberosmiumsäure. CLAUS u. JACOBY (*a. a. O.* 163).

E. *Salzsaure Ueberosmiumsäure.* — Durch Vermischen wässriger Ueberosmiumsäure mit Salzsäure, oder durch Lösen des Osmiums in Salpetersalzsäure, wobei sich aber selbst bei gewöhnlicher Temperatur viel Ueberosmiumsäure verflüchtigt. — Gelbrothe, nach Ueberosmiumsäure riechende Flüssigkeit, in welcher eine Zinkplatte eine schöne blaue Färbung, dann Fällung des Osmiums in schwarzen Flocken, und Galläpfeltinctur eine blaue Färbung hervorbringt. VAUQUELIN.

Osmium und Stickstoff.

A. *Osmiumstickstoff?* — Leitet man über das aus osmiums. Kali durch Salpetersäure gefällte Oxyd, welches hartnäckig etwas Salpetersäure zurückhält, bei Glühhitze Wasserstoff, so bleibt eine messinggelbe, metallisch glänzende Substanz, wahrscheinlich Osmiumstickstoff. CLAUS (*Pogg.* 65, 202).

B. *Osmiamsäure.* $H^2.O^2.N^2Os^2O^3$, FRITZSCHE u. STRUVE; $H^2.O^2.N^2Os^2O^4$, GERHARDT. *Osman-Osmiumsäure.* FRITZSCHE u. STRUVE. — Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Ueberosmiumsäure, am leichtesten bei Gegenwart von Kali. Bei Abwesenheit von Kali würde leicht veränderliches osmiams. Ammoniak entstehen, daher man zweckmäßig durch Zusatz von Kali oder einer anderen Base die Bildung eines schwerlöslichen und wenig zersetzbaren Salzes hervorruft. Reactionsgleichung: $2OsO^4 + 2NH^3 + H^2O = H^2.O^2.N^2Os^2O^3 + O + 2H^2O$. FRITZSCHE u. STRUVE (*Petersb. acad. Bull.* 6, 81). Nach CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 172): $6OsO^4 + 8NH^3 = 3H^2.O^2.N^2Os^2O^3 + 2N + 9H^2O$. Da aber nach FRITZSCHE u. STRUVE bei Bildung von selbst bedeutenden Mengen osmiams. Kalis keine Gasentwicklung wahrnehmbar ist, auch der Nachweis von gleichzeitig gebildeter Salpetersäure oder salpetriger Säure nicht gelang, so nimmt GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, 304; *J. B.* 1847 u. 1848, 462) an, daß 1 At. Sauerstoff mehr in die Formel eingeht, obwohl die von FRITZSCHE u. STRUVE ausgeführten Analysen verschiedener Salze besser mit der von Ihnen angenommenen Formel übereinstimmen. Nach FRITZSCHE's u. STRUVE's Formel sollte sich auch aus osmiums. Kali, Ueberosmiumsäure und Ammoniak das osmiams. Kali glatt und ohne Rest bilden: $K^2.O^2.OsO^2 + OsO^4 + 2NH^3 = K^2.O^2.N^2Os^2O^3 + 3H^2O$, während sich dabei eine schwarzbraune Verbindung von nicht erforschter Zusammensetzung abscheidet. CLAUS (*a. a. O.* 174).

Wässrige Osmiamsäure. — Man zersetzt die Lösung des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder das noch feuchte Silbersalz mit verdünnter Salzsäure. Das hellgelbe Filtrat kann, hinreichend verdünnt, mehrere Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Im conc. Zustande, oder wenn man die verdünnte Lösung neben Vitriolöl verdunsten läßt, bräunt es sich bald und zersetzt sich unter Gasentwicklung und Bildung eines schwarzen osmiumhaltigen, nicht explosiven Körpers. — Die wässrige Säure treibt aus den kohlens. Salzen die Kohlensäure aus und zersetzt auch Chlorkalium. Läßt man einen Tropfen der wässrigen Säure auf einem Chlorkaliumkrystall verdunsten, so bildet sich osmiams. Kali. Zink löst sich in der wässrigen Säure unter geringer Gasentwicklung und theilweiser Zersetzung der Säure, indem sich ein schwarzbrauner Körper, theils in Flocken, theils am Zink haftend ausscheidet, und die Flüssigkeit den Geruch nach Ueberosmiumsäure annimmt. Ist die unzersetzt gebliebene Säure mit Zink gesättigt, so hört die Einwirkung auf. — Säuren zersetzen in der Kälte weder die wässrige Säure, noch die Salze. In der Wärme erfolgt sehr bald Bräunung und Freiwerden von Ueberosmiumsäure. Die zuletzt in der Flüssigkeit bleibenden Zersetzungsproducte sind je nach der angewandten Säure (Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure) verschieden. FRITZSCHE u. STRUVE.

Osmiamsaure Salze. — *Bildung.* 1. Bei der Einwirkung von Ueberosmiumsäure auf die ammoniakalische Lösung der Base (Kali-, Zinkoxyd-Ammoniak- und Silberoxydsalz). — 2. Durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen. — 3. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlormetallen. — Die Salze sind meistens gelb und wasserfrei. Beim Erhitzen

zersetzen sie sich mit Verpuffung, mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes, unter Bildung von Osmium und Ueberosmiumsäure. Dieselbe Zersetzung erleiden einige Salze durch Stoß. — Mit salpeters. Quecksilberoxydul und Silberoxyd geben sie gelbe Niederschläge. FRITZSCHE u. STRUVE.

C. *Osmiumoxydulhydrat-Ammoniak? Osmiodiammoniumoxydhydrat?* — Das Chlorid (III, 1361) liefert mit Silberoxyd und Wasser eine gelbe, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche kein freies Ammoniak hält, beim Abdampfen aus der Luft Kohlensäure anzieht und Säuren vollständig neutralisirt. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 121). — Um alles Chlor abzuscheiden, ist ein Ueberschuß des Silberoxyds nöthig, dabei zersetzt sich aber die Osmiumbase leicht unter Bildung von Ueberosmiumsäure, freiem Ammoniak und eines schwarzen Niederschlages. Daher digerirt man besser gleiche At. des Chlorids und schwefels. Silberoxyds und scheidet aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch Barytwasser. Die Base, sowie die Salze derselben zersetzen sich sehr leicht. JACOBY (*a. a. O.* 6, 180). Die Salze können durch Doppelzersetzung des Chlorids mit Silbersalzen erhalten werden, am besten jedoch auf die von FREMY beim Chlorid angewandte Weise, durch Versetzen des wässrigen osmiums. Kalis mit einem kalten wässrigen Ammoniaksalze, wobei sie sich als schön orangegelbe, in kaltem Wasser kaum, in heißem leichter lösliche, sich dabei aber leicht zersetzende krystallische Niederschläge abscheiden. GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 25, 248).

D. *Osmiumoxyd-Ammoniak.* $2NH^3,OsO^2,H^2O$. — Von BERZELIUS als *Osmiumsesquioxyd-Ammoniak* beschrieben. — Man löst Ueberosmiumsäure in stark überschüssigem wässrigem Ammoniak, erwärmt das rothgelbe Gemisch einige Zeit in einer verschlossenen Flasche auf 40 bis 60°, bis sich D unter schwarzer Färbung des Gemisches niederzuschlagen anfängt, öffnet sie dann lose, weil sich jetzt keine Ueberosmiumsäure verflüchtigt, und weil sonst der Stickstoff nicht entweichen könnte. BERZELIUS. Die Zersetzung: $3OsO^4 + 10NH^3 = 3(2NH^3,OsO^2,H^2O) + 4N + 3H^2O$, CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 172), erfolgt in der Kälte langsam, in der Wärme in 2 Stunden, BERZELIUS, in gelinder Wärme in ein paar Tagen, CLAUS. Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch das Meiste gelöst hält, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag. BERZELIUS. Bildet sich [wahrscheinlich] auch beim Behandeln des Kalium- oder Ammoniumosmiumchlorids mit überschüssigem Ammoniak. CLAUS (*a. a. O.* 175). — Braunschwarzes Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt unter Zischen, Entwicklung von Stickstoff und Wasserdampf und Reduction des Metalls, wobei die Masse aus dem Gefäße herausgeblasen wird. BERZELIUS. Verpufft heftig beim Erhitzen unter Funkensprühen. CLAUS. Wurde es zuvor mit Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, so verpufft der Antheil, der unmittelbar von der Hitze getroffen wird, mit Knall und schleudert das Danebenliegende unzersetzt fort. BERZELIUS. — Nicht in Wasser, wenig (langsam, CLAUS) mit brauner Farbe in Säuren löslich, BERZELIUS, am leichtesten in Salzsäure. Aus diesen Lösungen scheidet Kali oder Ammoniak die Base übrigens unverändert ab, doch in einem besonders in Sauerstoffsäuren leichter löslichen Zustande. Die Lösungen in Säuren lassen beim Abdampfen zur Trockne amorphe basische Salze, welche mit Wasser noch weiter in

unlösliche, noch basischere und lösliche neutrale Salze zerfallen. CLAUS u. JACOBY (*a. a. O.* 178). — Löst sich in Kali, BERZELIUS, CLAUS u. JACOBY, und kohlens. Kali. BERZELIUS. Kocht man die kalische Lösung, so entweicht Ammoniak, es fällt Oxydhydrat nieder, das jedoch noch Ammoniak fest gebunden hält. Löst sich im feuchten Zustande etwas in Ammoniak. Zieht aus der Luft nur wenig Kohlensäure an, ohne mit dieser Säure ein neutrales Salz zu bilden. CLAUS u. JACOBY. — Ameisensäure reducirt nicht. BERZELIUS.

	Bei welcher Temp.?		CLAUS u. JACOBY.			
2 NH^3	34	12,00	11,2	11,5	11,4	11,8
Os	199,4	70,36	68,4	68,4	70,4	70,4
2 O	32	11,29				
H^2O	18	6,35				
$2NH^3,OsO^2,H^2O$	283,4	100,00				

Das Material zu den beiden ersteren Analysen hatte etwas Kohlensäure angezogen. CLAUS u. JACOBY.

Alle Niederschläge, welche Ammoniak in den Lösungen der Osmiumsalze hervorbringt, sind reich an Ammoniak, oft halten sie auf 1 At. Osmium 2 At. Ammoniak. CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 165).

E. *Ueberosmiumsaures Ammoniumoxyd?* — Ueberosmiumsäure mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeentwicklung, so daß sie zu gelben Tropfen schmilzt, welche niedersinken und pomeranzengelb, amorph gestehen. — Riecht an der Luft stark nach Ueberosmiumsäure; löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe und läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren, sobald kein überschüssiges Ammoniak zugegen ist. BERZELIUS. Ueber weitere Einwirkung von Ammoniak s. D und B.

F. *Osmiamsaures Ammoniumoxyd.* — Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Ueberosmiumsäure erhaltene Lösung von F zersetzt sich (vergl. III, 1359) nach einiger Zeit fast immer, sowohl beim Stehen, wie beim Verdunsten neben Vitriolöl. Nur bei einigen Tropfen gelingt es das Salz zum Krystallisiren zu bringen. — Aus dem Silbersalz und Salmiak erhält man ein Filtrat, das beim Abdampfen große Krystalle liefert. Wasserfrei, anscheinend mit dem Kalisalz isomorph, nur kommt 0P, welche Form beim Kalisalz nicht beobachtet wurde, hier sehr ausgebildet vor. — Zersetzt sich bei 125° unter Verpuffung. — In Wasser und Weingeist leicht löslich. Die weingeistige Lösung wird nicht durch Aether gefällt, und läßt sich längere Zeit unzersetzt kochen. Sie scheidet mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich Platinsalmiak ab; erst nach einiger Zeit bräunt und zersetzt sich das Filtrat. FRITZSCHE u. STRUVE (*Petersb. acad. Bull.* 6, 91).

G. *Schwefelsaures Osmiumoxyd-Ammoniak.* — Von BERZELIUS als *schwefels. Osmiumsesquioxyd-Ammoniak* beschrieben. — Man löst D in verdünnter Schwefelsäure und dampft ab. — Braun, in Wasser löslich. — Die überschüssige Schwefelsäure läßt sich durch Abdampfen und Erhitzen entfernen, ohne Reduction des Osmiums, aber der Rückstand läßt beim Auflösen in Wasser etwas basisches Salz. BERZELIUS.

Das von BERZELIUS beschriebene *Ammoniumosmiumchlorür* hielt nach CLAUS jedenfalls Ammoniumosmiumchlorid.

H. *Osmiumchlorür-Ammoniak? Osmiodiammoniumchlorid?* — Nach FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12. 522), welcher es entdeckte, *Osmiamid-Chlorammonium*, $2NH^4Cl, OsO^2(NH^2)^2$; nach GIBBS u. GENTH (*Sill. Am. J.* [2] 25, 248) $4NH^3, OsO^2,Cl^2$; nach CLAUS (*N. Petersb. acad. Bull.* 1, 121) und nach CLAUS u. JACOBY (*Das.* 6, 179) *Osmiobiammiak-Chlorür*, $[4NH^3,Os].Cl^2,2H^2O$. — Salmiak erzeugt in wässrigem osmiums. Kali einen gelben, krystallischen, in Salmiak un-

löslichen Niederschlag: $K^2.O^2.OsO^2 + 4NH^4Cl = 2NH^4Cl,OsO^2(NH^2)^2 + 2H^2O + 2KCl$. Fremy. Nach Claus' Auffassung sollten 2 At. Sauerstoff frei werden, was nicht beobachtet wurde. — Gelb, krystallisch. — Läßt beim Glühen reines Metall. — Löst sich in Wasser, nicht in Weingeist und nicht in Salmiaklösung. Fremy. Die wässrige Lösung zersetzt sich bald, wird braun und läßt beim Abdampfen einen braunschwarzen, unlöslichen Körper, welcher sich wie D verhält, nebst Salmiak. Claus u. Jacoby. — Beim Kochen mit Wasser entstehen schnell ein brauner Niederschlag und Dämpfe von Ueberosmiumsäure. Kali entwickelt Ammoniak und erzeugt osmiums. Kali. Fremy. — Giebt mit Wasserstoffplatinchlorid ein schönes Doppelsalz, bei Doppelzersetzung mit Silbersalzen wohl definirte Salze, so ein schwefels., salpeters., oxals. Salz. Gibbs u. Genth.

	Berechnung nach Fremy, Gibbs u. Genth.			Fremy.		
4 N	56	15,12	15,1			
12 H	12	3,24	2,7			
Os	199,4	53,83	53,6	53,3	53,6	53,1
2 O	32	8,64				
2 Cl	71	19,17	18,7			
$4NH^3,OsO^2,Cl^2$	370,4	100,00				

I. *Osmiumchlorid-Ammoniak.* — Von Berzelius als *Ammoniumosmiumsesquichlorid* beschrieben. — Man löst D in conc. Salzsäure und dampft die dunkelgelbbraune Lösung zur Trockne ab. — Braunschwarze, amorphe [krystallische, Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 179)], luftbeständige Masse. — Kommt, in einer Retorte erhitzt, in unvollkommenen Fluß, bläht sich auf (was durch Hinzufügen von 1/3 Salmiak verhindert wird), entwickelt Salzsäure und läßt Osmium. — Löst sich (theilweise, Claus u. Jacoby) in Wasser mit braunschwarzer Farbe, doch bleibt, wenn es zu stark erhitzt worden war, ein basisches Salz in braunen Flocken ungelöst. Aus der wässrigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen geringen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. Die Verbindung löst sich auch in Weingeist mit derselben Farbe, doch nicht so reichlich, wie in Wasser. Berzelius. — Die ganz trockne Masse hält meistens auf 1 At. Osmium 3 At. Chlor, die wässrige Lösung auf 1 At. Osmium 4 At. Chlor, der unlösliche Rückstand auf 1 At. Osmium etwas weniger als 2 At. Chlor. Claus u. Jacoby.

K. *Ammoniumosmiumsesquichlorid.* — Eine an Salzsäure sehr reiche Ueberosmiumsäurelösung wird durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff roth und giebt darauf mit Salmiak abgedampft dieses Salz. Von ähnlichen Eigenschaften wie das Kaliumosmiumsesquichlorid, obwohl zu einer anderen Reihe gehörend. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 161). Dasselbe Salz wurde von Berzelius als 6-fach-Chlorosmium-Salmiak beschrieben. Er versetzt die Ueberosmiumsäure mit wässrigem Ammoniak, übersättigt die Lösung nach einigen Tagen ruhigen Stehens in der Kälte bei Luftabschluß mit Salzsäure, läßt wenig Quecksilber unter Schütteln auf das Gemisch wirken, bis der Ueberosmiumsäuregeruch in einigen Tagen verschwunden ist und verdunstet die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit nach dem Abgießen vom Quecksilber zur Trockne. — Es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, welcher in Weingeist gelöst wird. Hierbei bleibt eine in Wasser mit purpurbrauner Farbe lösliche Materie zurück [vielleicht von I]. Die prächtig rothe weingeistige Lösung dagegen läßt beim freiwilligen Verdunsten Salz K als eine braune, verworren krystallische Masse. — Diese giebt bei der Destillation Salmiak und läßt Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit tief dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosenrother Farbe, gleich übermangans. Kali. Fixe Alkalien verändern in der Kälte nicht die Farbe der Lösung, bei der Digestion wird jedoch durch das freiwerdende Ammoniak eine niedrigere Oxydationsstufe hervorgebracht. Berzelius.

			Claus.
4 NH^4	72	8,19	8,0
2 Os	398,8	45,35	45,0
10 Cl	355	40,32	40,2
3 H^2O	54	6,14	6,8
$4NH^4Cl,Os^2Cl^6,3H^2O$	879,8	100,00	100,0

L. *Ammoniumosmiumchlorid.* — 1. Aus Osmiumiridium. S. III, 1281, *Aufschließen* (1). — 2. Man fügt gepulverten Salmiak zu der Lösung des entsprechenden Natriumsalzes, wobei sogleich ein rothbrauner Niederschlag von L entsteht. Die Mutterlauge liefert beim langsamen Abdampfen noch mehr desselben Salzes in schwarzbraunen größeren Oktaedern. Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 166). — Rothes Krystallpulver. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 513). — Giebt beim Erhitzen im bedeckten Tiegel, Claus u. Jacoby, im Wasserstoffstrome, Fremy, einen schönen Osmiumschwamm. Von den Eigenschaften des Kaliumsalzes (III, 1369), nur zersetzt es sich in verdünnter Lösung beim Sieden leichter als dieses. Claus u. Jacoby.

			Claus u. Jacoby.	
2 NH^4	36	8,04		
Os	199,4	44,50	44,8	44,3
6 Cl	213	47,46	47,2	47,9
$2NH^4Cl,OsCl^4$	448,4	100,00		

M. *Salpetersaures Osmiumoxyd-Ammoniak.* — Man löst D in Salpetersäure. Die in der Wärme gesättigte Lösung läßt die Verbindung als ein dunkelbraunes Pulver fallen; die saure Lösung giebt beim Abdampfen einen braunen extractähnlichen Stoff, welcher bei 40° zu derselben erdartigen braunen Substanz austrocknet. Beim Erhitzen an einem Puncte verbrennt dieselbe wie feuchtes Schießpulver und wirft das Osmium als schwarzes, nicht metallisches Pulver umher. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in heißem. Berzelius.

Osmium und Kalium.

A. *Osmiumoxyd-Kali.* — Versetzt man das Destillat, welches durch Destillation der nach (III, 1283 [7]) erhaltenen Schmelze mit Schwefelsäure gewonnen wird, mit überschüssigem Kali und Weingeist, so scheidet sich zwar anfangs osmiums. Kali ab, setzt man aber die Flüssigkeit dem directen Sonnenlichte aus, so entsteht nach einiger Zeit ein rußschwarzer kalihaltiger Niederschlag, welcher an kalte verdünnte Salpetersäure nur einen Theil seines Kalis abgiebt. — Löst sich in kalter Salzsäure mit dunkelvioletter Farbe. Die Lösung läßt auf Zusatz von Chlorkalium kein Kaliumosmiumchlorid fallen. Sie schwärzt sich beim Erhitzen mit viel Wasser durch Ausscheidung von Oxyd, verhält sich aber in folgenden Beziehungen verschieden von der Lösung des Kaliumosmiumchlorids (vgl. III, 1348). Kali giebt auch in verdünnter Lösung sogleich einen schwarzen, bei großer Verdünnung blauvioletten Niederschlag von Oxydhydrat. Sehr wenig Ammoniak verhält sich ähnlich; sehr viel Ammoniak, auf einmal zugesetzt, fällt wenig Oxyd, die Flüssigkeit wird rothviolett; beim Erhitzen scheidet sich nur noch wenig Oxyd ab, und die Flüssigkeit erhält einen Stich ins Orangerothe. Phosphorsaures Natron

fällt sogleich schwarzes Oxyd. Salpeters. Silberoxyd giebt einen grauschwarzen Niederschlag. Ammoniak löst das gefällte Chlorsilber unter Ausscheidung von schwarzem Osmiumoxyd. Salpeters. Quecksilberoxydul fällt grünlichgrau, essigs. Bleioxyd grauschwarz, Jodkalium färbt die violette Lösung satt orange. An der Luft wird die violette Lösung nach längerer Zeit grünlich gelb und zeigt jetzt nach Verflüchtigung der durch Oxydation gebildeten Ueberosmiumsäure die Reactionen des Kaliumosmiumchlorids. — Wird die Lösung von A in Salzsäure nach Zusatz von etwas Chlorkalium bis zur Verflüchtigung der meisten Salzsäure abgedampft und dann mit Weingeist übergossen, so bleibt im Rückstande Osmiumoxyd und Kaliumosmiumchlorid. Das Filtrat ist rothviolett und zeigt einige Verschiedenheiten von der directen Lösung in Salzsäure: Viel Ammoniak auf einmal zugesetzt, erzeugt erst eine bräunliche, dann gelbgrüne Lösung, die beim Erhitzen fast farblos wird. Phosphors. Natron giebt in der Kälte sogleich einen geringen, höchst feinzertheilten, dunkelvioletten Niederschlag, beim Erhitzen sich sehr vermehrend, dabei schwarz werdend. Salpetersaures Silberoxyd fällt grauviolettschwarz; der Niederschlag verhält sich wie oben. Fügt man jedoch zur Lösung erst Ammoniak im Ueberschuß, darauf salpeters. Silberoxyd, so entsteht kein Niederschlag. — Bleibt die weingeistige Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich allmählich Kaliumosmiumchlorid aus. — Verdampft man die Lösung von A in Salzsäure zur Trockne und erhitzt noch einige Zeit, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich in Wasser mit Ueberosmiumsäuregeruch theilweise mit dunkelgrüner Farbe löst, und Osmiumoxyd zurückläßt. Die dunkelgrüne Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die des Kaliumosmiumchlorids und geht nach 24 Stunden, indem sie sich blaß grünlich gelb färbt, in dieses Salz über. Sogleich untersucht, zeigt sie einige Verschiedenheiten. Die dunkelgrüne Farbe läßt (vergl. III, 1357) darin Chlorür vermuthen, durchgeleitetes Chlor verändert jedoch die Farbe nicht. Phosphors. Natron färbt gelbbraun, beim Erhitzen scheidet sich blauschwarzes Oxyd aus. Essigs. Bleioxyd giebt einen geringen braunen, in Essigsäure löslichen, Bleiessig einen voluminösen hellbraunen Niederschlag. Jodkalium färbt die grüne Lösung orange, nach einiger Zeit scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Die grüne Lösung, mit viel Wasser verdünnt und erhitzt, bleibt klar. An der Luft wird sie nach 24 Stunden blaß grünlich gelb und verhält sich dann wie die des Kaliumosmiumchlorids. Eichler (*Bull. soc. nat. de Moscou* 23, *No.* 1, 152).

	Bei 100°.		Eichler.
3 Os	598,2	75,87	75,78
6 O	96	12,18	
K^2O	94,2	11,95	11,572
$K^2O,3OsO^2$	788,4	100,00	

Bei der Reduction im Wasserstoff verlor die Verbindung 12,65 Proc. (Rechn. für 6 O — H^2O = 9,89). Eichler.

B. *Osmiumsaures Kali.* — 1. Versetzt man eine kalische Lösung von Ueberosmiumsäure mit Weingeist, so erwärmt sich die Flüssigkeit, wird schön roth, entwickelt starken Aldehydgeruch und läßt B als Krystallpulver fallen, mit schwachem Weingeist zu waschen. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 516; 44, 391). Die beim Behandeln des Osmiumiridiums nach [III, 1284 (7) und 1285 (2)] erhaltenen Lösungen von osmiums. Kali liefern nach dem Eindampfen und Erkalten Krystalle von diesem Salz. Da B sehr schwer löslich in starken Salzlösungen, so hält die Mutterlauge nur Spuren von Osmium und ist werthlos. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 31, 70). — 2. Man behandelt die kalte

kalische Ueberosmiumsäurelösung mit salpetrigs. Kali, wo langsam eine Reduction der Ueberosmiumsäure eintritt und das in wässrigem salpetrigs. Kali schwer lösliche osmiums. Kali sich allmählich in großen Krystallen abscheidet. FREMY (*a. a. O.*). GIBBS fügt zu wässriger Ueberosmiumsäure salpetrigs. Kali, engt ein (selbst beim Verdampfen zur Trockne tritt keine Zersetzung ein) und läßt erkalten. Die sich abscheidenden schönen Krystalle sind neben Vitriolöl ohne Berührung mit Papier oder organischen Substanzen zu trocknen. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 34, 314). Schmelzt man 1 Th. Osmiumiridium mit 2 Th. Salpeter und laugt mit Wasser aus, so reducirt das gebildete salpetrigs. Kali die Ueberosmiumsäure größtentheils zu Osmiumsäure; beim Eindampfen setzt sich ein bedeutender schwarzgrüner Niederschlag ab, aus welchem heißes Wasser B auszieht, das beim Erkalten krystallisirt. CLAUS (*Pogg.* 65, 201). — 3. Kocht man die kalische Ueberosmiumsäurelösung und dampft bei gelinder Wärme ein, so zersetzt sich die Ueberosmiumsäure in ein noch sauerstoffreicheres flüchtiges Oxyd (s. C) und Osmiumsäure, deren Kalisalz beim Erkalten sehr schön krystallisirt. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 392). — 4. Man löst Osmiumoxydhydrat in überosmiums. Kali. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 517). — Rosenrothe [granatrothe, GIBBS; violette, WÖHLER (*Ann. Pharm.* 140, 256)] Oktaeder. FREMY. Bei langsamem Erkalten ziemlich große, schwarze, bei schnellerem kleine, granatrothe Oktaeder, bei sehr schnellem Erkalten unter Umrühren rosenrothes Krystallpulver, fein gepulvert weiß, mit einem Stich ins Röthliche; von süßlich zusammenziehendem Geschmack. CLAUS. — Verliert das Wasser nicht bei 100°, CLAUS, aber ohne weitere Zersetzung beim Glühen in Stickstoff; dabei wird das Salz braun, bewahrt aber seine Löslichkeit in Wasser. FREMY. An der Luft erhitzt, verliert es zuerst das Wasser, absorbirt dann Sauerstoff und verwandelt sich unter theilweiser Verflüchtigung der Ueberosmiumsäure in überosmiums. Kali, aber auch beim Erhitzen im Sauerstoff geht nicht alle Osmiumsäure in Ueberosmiumsäure über. Bei gelindem Erhitzen in Kohlensäure bilden sich kohlens. Kali, Osmiumoxyd und Ueberosmiumsäure. Wasserstoff reducirt beim Erhitzen zu Kalihydrat und Osmium. — Vollkommen beständig in trockner Luft, feuchte zersetzt schnell und entwickelt Ueberosmiumsäure. Kaltes Wasser löst wenig, FREMY, und langsam mit der Farbe des wässrigen [über-]mangans. Kalis. CLAUS. Die Lösung reagirt alkalisch, sie trübt sich allmählich unter Abscheidung von Osmiumoxydhydrat, während überosmiums. Kali gelöst bleibt. [Aus Darst. (3) folgt, daß es sich unzersetzt in Kalilösung auflöst]. Säuren, auch Kohlensäure, bewirken augenblicklich dieselbe Zersetzung. — Heißes Wasser löst viel leichter, zersetzt aber sogleich, FREMY, theilweise, CLAUS. Weingeist und Aether lösen nicht. Schweflige Säure bildet eine blaue Verbindung; war die Lösung vorher mit überschüssigem Kali versetzt, so bildet sich ein in kaltem Wasser schwerlösliches schwefligs. Doppelsalz [D ?]. — Organische Substanzen [welche ?] reduciren zu Metall. Chlor oxydirt zu überosmiums. Salz. Schwefelwasserstoff zersetzt vollständig in Zweifach-Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelosmium. FREMY. — Metallsalze geben schwarze oder braune Niederschläge [von theilweise zersetzten Salzen?]. CLAUS. Wenig Ammoniak färbt die rothe Flüssigkeit gelbbraun, vielleicht unter Bildung von $OsO^2(NH^2)^2$ [vergl. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 29, 428)]; Zusatz von überschüssigem Kali treibt dann Ammoniak aus

unter Rückbildung des Salzes. Salmiak bildet gelbes krystallisches Salz $4NH^3,OsO^2Cl^2$ (III, 1361). Fremy. — Salzs. Cinchonin, Narcotin und viele andere Alkaloidchlorhydrate verhalten sich ähnlich. Die gebildeten Verbindungen zersetzen sich sehr leicht unter Bildung von Ueberosmiumsäure; bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure sind sie beständiger und geben krystallische Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid. Fügt man osmiums. Kali zu wässrigem Palladodiammoniumchlorid (III, 1242), so bildet sich eine gelbbraune Lösung, die mit Salzsäure einen schön gelben, krystallischen Niederschlag giebt, Osmium und Palladium haltend. — Osmiums. Kali liefert mit Luteokobaltchlorid (III, 485) oder dem entsprechenden schwefels. Salz (III, 471) ledergelbe Niederschläge, in Salzsäure mit weingelber Farbe löslich, daraus bald krystallisirend als Chloride von ammoniakalischen, Osmium und Kobalt haltenden Basen, welche mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid krystallische Doppelsalze liefern, und deren Lösungen sich in gelinder Wärme unter Entwicklung von Ueberosmiumsäure zersetzen. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 29, 427). — In verdünntem Kali gelöst giebt osmiums. Kali, mit einer ammoniakalischen Lösung von Schlippe's Salz erwärmt, sogleich einen schwarzen Niederschlag. Carey Lea (*Das.* 38, 255).

	Bei 100°.		Fremy.	Claus.		Claus.		
K^2O	94,2	24,95	24,7	25,45	26,18	26,18	25,45	25,63
Os	199,4	52,81	52,2	51,57	51,80	51,68	51,65	51,65
3 O	48	12,71						
2 H^2O	36	9,53	9,7					
$K^2.O^2.OsO^2,2H^2O$	377,6	100,00						

Außerdem fand Fremy, daß das entwässerte Salz bei der Reduction mit Wasserstoff 9,3 Proc. (Rechn. für 3O — H^2O = 8,78), das gewässerte 17,2 Proc. (Rechn. für 3O + H^2O = 17,48) an Gewicht verlor. Claus wog das sich bei der Reduction des gewässerten Salzes entwickelnde Wasser und berechnete daraus den Sauerstoff im Mittel zu 17,45 Proc. (Rechn. für 4O = 16,94).

C. *Ueberosmiumsaures Kali?* — Bildet sich 1. beim Vermischen der Ueberosmiumsäure mit wässrigem Kali oder beim Sättigen des Kalihydrats mit dem Dampf der Säure. Berzelius. — Die feste Verbindung ist dunkelroth. Berzelius. Löst man überschüssige sublimirte Ueberosmiumsäure in Kalilauge und läßt die tief rothgelbe Lösung neben Kalihydrat verdunsten, so bilden sich ganz undurchsichtige Krystallwarzen, die mit rothgelber Farbe in sehr wenig Wasser löslich sind, ohne Zurücklassung der geringsten Spur von dem schwerlöslichen osmiums. Kali. Aus dieser conc. Lösung fällt Salpetersäure weiße Ueberosmiumsäure, die allmählich durch Oxydhydrat geschwärzt wird. Wöhler (*Ann. Pharm.* 140, 255). Auch nach Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 514) bildet Ueberosmiumsäure mit Kali ein wahres Salz, in welchem die Eigenschaften der Säure versteckt sind, welches aber nur bei Gegenwart von sehr überschüssigem Kali beständig ist; beim Verdünnen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung und Ueberosmiumsäuregeruch ein. — Die wässrige Lösung ist gelb und riecht wenig (nicht, Berzelius) nach Ueberosmiumsäure. Tennant. Dagegen läßt sich nach Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 169) der größte Theil der Ueberosmiumsäure aus conc. Kalilösung abdestilliren, während ein anderer Theil sich in Sauerstoff und osmiums.

Kali zerlegt, welch' letzteres später beim Sieden in Ueberosmiumsäure, Osmiumoxydhydrat und freies Kali zerfällt. Leitet man Chlor durch in conc. Kali suspendirtes Osmiumoxydhydrat, so destillirt ohne äußere Erwärmung bei etwa 60° Ueberosmiumsäure, auch bei Gegenwart von einem großen Ueberschuß an freiem Kali. CLAUS. — Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung der Ueberosmiumsäure ein Stück Kalihydrat, so erwärmt sich die Flüssigkeit und zeigt in der Nähe des Kalis blutrothe Zonen. Allmählich wird sie roth, ins Bräunliche spielend, riecht aber noch stundenlang nach Ueberosmiumsäure, zuletzt verliert sie den Geruch, der pfefferartige Geschmack wird süß zusammenziehend und schließlich ist das Ganze in B verwandelt, CLAUS, jedoch ohne bemerkbaren Sauerstoffverlust. CLAUS, WÖHLER. Schon lange vorher läßt sich die Gegenwart von osmiums. Kali erkennen durch Sättigen des Kalis mit sehr verdünnter Salpetersäure, wobei reichlich Osmiumoxydhydrat ausfällt. CLAUS. Bildete sich aber osmiums. Kali, so müßte die Lösung violett geworden sein. WÖHLER. Vgl. jedoch B. — Nach FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, 392) bildet sich zwar, wie auch früher von CLAUS (*Pogg.* 65, 204) bemerkt wurde, beim Kochen einer kalischen Ueberosmiumsäurelösung osmiums. Kali, dabei verflüchtigt sich aber eine höhere Oxydationsstufe (OsO^5?) des Osmiums, so wie auch die anfangs farblose Lösung der Ueberosmiumsäure in Kali Sauerstoff absorbirt und dadurch bräunlich wird. Die braune Lösung liefert, im Vacuum verdunstet, braune Krystalle, welche sich durch reducirende Mittel in überosmiums. Kali verwandeln. FREMY. — Die gelbe Lösung der Ueberosmiumsäure in Kali wird in verdünnterem Zustande durch Säuren entfärbt, aus der conc. scheidet Salpetersäure farblose Ueberosmiumsäure ab. WÖHLER. Durch wenig Weingeist oder durch salpetrigs. Kali wird sie zu osmiums. Kali reducirt. Sie löst Osmiumoxydhydrat unter Bildung von osmiums. Kali. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 516). — Ammoniak verwandelt in osmiams. Kali (s. E). FRITZSCHE u. STRUVE. Vgl. III, 1370. — 2. Beim Glühen von osmiums. Kali an der Luft oder im Sauerstoff wird überosmiums. Kali gebildet, jedoch wird nie alle Osmiumsäure oxydirt, auch verflüchtigt sich ein Theil der Ueberosmiumsäure. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 517). Auch die beim Schmelzen von Osmium mit Kalihydrat, Salpeter oder einem Gemenge von beiden erhaltene schwarze Masse giebt beim Ausziehen mit Wasser eine tief rothgelbe Lösung, welche wohl ein Gemenge von osmiums. und überosmiums. Kali enthält. Wegen der Farbe nimmt WÖHLER an, sie enthalte kein osmiums. Kali, sondern eine zwischen OsO^3 und OsO^4 liegende Oxydationsstufe. — Beim Abdestilliren bis auf $^1/_4$ geht nur sehr wenig Ueberosmiumsäure über. Die rückständige Flüssigkeit setzt beim Stehen unter Luftabschluß Oktaeder von osmiums. Kali ab. Die davon abgegossene gelbe Lösung wird beim Einleiten von Kohlensäure allmählich farblos, dann violett unter Abscheidung eines graulich-violetten Niederschlags und Freiwerden von Ueberosmiumsäure. Der Niederschlag löst sich mit violetter Farbe in viel Wasser unter Zurücklassung von wenig schwarzem Oxydhydrat. Aus dieser Lösung fällt Salpetersäure ein schwarzes Oxyd und macht Ueberosmiumsäure frei. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 140, 256).

D. *Schwefligsaures Osmiumoxydul-Kali.* — Wässriges Kaliumosmiumchlorid, mit schwefligs. Kali erhitzt, färbt sich zuerst dunkel-, dann hell rosenroth, zuletzt scheidet sich unter Entfärbung ein weißes Pulver von D ab. — Leichtes, weißes, ins Rosenrothe spielendes Pulver, aus kleinen Krystallschuppen bestehend, fast geschmacklos. — Zerlegt sich schon bei 180° unter schmutzig violetter Färbung. — In Wasser fast unlöslich. — Verhält sich sonst wie das entsprechende Iridiumsalz (III, 1308). CLAUS (*Petersb. akad. Bull.* 6, 286).

	Bei 100°.		CLAUS.	
3 KO	282,6	31,13	30,95	31,35
Os	199,4	21,96	22,10	22,30
O	16	1,76		
5 SO^2	320	35,24	35,76	
5 H^2O	90	9,91		
$Os.O^2.SO,2K^2.O^2.SO,2KH.O^2.SO,4H^2O$	908	100,00		

Das von BERZELIUS beschriebene Kaliumosmiumchlorür hielt jedenfalls Chloridsalz beigemengt.

E. *Kaliumosmiumsesquichlorid.* — Versetzt man gesättigte wässrige Ueberosmiumsäure mit Kali, dann mit Salzsäure, läßt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch verschwunden ist, und dampft das Filtrat ab, so erhält man ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig in Weingeist löslich. BERZELIUS. — 1. Glüht man zur Darstellung von F ein Gemenge von Osmiumpulver und Chlorkalium in Chlor und giebt eine stärkere Hitze als erforderlich, so erhält man, nach dem Auskrystallisiren von F aus dem wässrigen Auszuge, eine röthliche Mutterlauge, die neben Chlorkalium einzelne schön rothe Krystalle von E anschießen läßt, durch Auslesen zu trennen. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 158). — 2. Man löst in conc. wässriger Ueberosmiumsäure hinreichend Kalihydrat, fügt Ammoniak hinzu, und sättigt, wenn die rothbraune Lösung gelb geworden ist und bevor sich osmiams. Kali ausscheidet, mit verdünnter Salzsäure. Hierbei entwickelt sich keine Spur freies Chlor ($K^2.O^2.N^2Os^2O^3 + 4KCl + 18HCl = 6KCl, Os^2Cl^6 + 2NH^4Cl + 5H^2O + 8Cl$), das zersetzend wirken könnte; dasselbe findet nämlich zur Zersetzung des gleichzeitig gebildeten Salmiaks Verwendung. Dann raucht man auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab und findet jetzt auf dem Boden der Schale Salz E krystallisirt, während Chlorkalium und Salmiak die oberen Schichten bilden. Letztere werden abgenommen, und Salz E durch kleine Antheile eiskalten Wassers ausgezogen. — Dunkelrothe oder rothbraune Krystalle. — Verwittert an der Luft unter Verlust von 3 At. Wasser und wird hell rosenroth. Bei 150 bis 180° entweicht alles Wasser. — Löst sich ungemein leicht in Wasser. Die conc. Lösung ist prachtvoll tief kirschroth, wie die des Rhodiumsesquichlorids oder des Rutheniumchlorids. Schmeckt stark zusammenziehend, der Gerbsäure ähnlich, nachher widerlich süßlich. Die wässrige Lösung zersetzt sich sehr leicht, besonders beim Erwärmen unter Bräunung und Abscheidung von schwarzem Oxychlorid. Siehe sonst Sesquioxydsalze (III, 1347). — Weingeist löst sehr leicht, Aether nicht. CLAUS u. JACOBY (*a. a. O.*).

	Krystallisirt.		Claus u. Jacoby. (1)	(2)
6 KCl	447,6	38,34	38,27	37,8
2 Os	398,8	34,18	33,55	34,6
6 Cl	213	18,22	18,28	17,6
6 H^2O	108	9,26	9,14	9,2
$6KCl,Os^2Cl^6,6H^2O$	1167,4	100,00	99,24	99,2

F. *Kaliumosmiumchlorid.* — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von gleichen Th. gepulvertem Osmium und Chlorkalium in einem [ungetrockneten, Claus u. Jacoby] Chlorstrome bis zum anfangenden Glühen. Berzelius. Statt Osmium und Chlorkalium verwenden Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 163) ein Gemenge von Osmiumoxysulfid (III, 1356) und Kochsalz, ziehen mit Wasser aus und fällen mit Chlorkalium. Das Chlor wird langsam absorbirt; das nicht aufgenommene wird in Ammoniak aufgefangen, um kein Osmium zu verlieren. Man zieht aus dem gebildeten, in der Hitze schwarzen, nach dem Erkalten mennigrothen Pulver das überschüssige Chlorkalium durch wenig kaltes Wasser, löst den Rückstand in heißem Wasser und läßt freiwillig verdunsten. Berzelius. — 2. Man versetzt rohe Ueberosmiumsäurelösung (welche stets Salz- und Salpetersäure hält) mit Chlorkalium, fügt etwas Weingeist hinzu und dampft ab. Claus u. Jacoby. — Dunkelbraune, glänzende regelmäßige Oktaeder, von zinnoberrothem Pulver. — Das Salz erträgt gelindes Glühen; entwickelt beim Erweichen des Glases Chlor nebst wenig sublimirtem Osmiumchlorür [?] und läßt Chlorkalium mit weißem metallglänzenden Osmium. Entwickelt bei der Destillation mit Salpetersäure Ueberosmiumsäure und läßt Salpeter nebst Chlorkalium. — Löst sich in kaltem Wasser mit citrongelber, in kochendem reichlicher mit dunkelgelber, ins Grünliche ziehender Farbe. Mit der wässrigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert. Berzelius. Conc. wässrige schweflige Säure löst in der Kälte weniger als Wasser. Beim Erhitzen wird die Lösung dunkelgrün und scheidet etwas Osmiumoxydhydrat ab; aus dem Filtrat scheidet sich F unverändert ab. Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 285). — Weingeist fällt aus der wässrigen Lösung das Salz als zinnoberrothes Krystallmehl, wobei die Flüssigkeit gelb bleibt. Berzelius. Sonstige Reactionen s. bei Oxydsalzen (III, 1348).

			Berzelius.
2 KCl	149,2	30,41	30,46
Os	199,4	40,64	40,64
4 Cl	142	28,95	28,90
$2KCl,OsCl^4$	490,6	100,00	100,00

G. *Schwefligsaures Osmiumoxydul mit Chlorkalium?* — Beim Behandeln von D mit Salzsäure. — Braunroth, krystallisch, von scharfem Geschmack, leicht löslich. Claus (*Petersb. acad. Bull.* 6, 286).

	Bei welcher Temp.?		Claus.
6 K	234,6	29,66	29,38
Os	199,4	25,21	25,00
O	16	2,02	
2 SO^2	128	16,18	16,40
6 Cl	213	26,93	26,75
$6KCl,OsO,2SO^2$?	791	100,00	

H. *Osmiamsaures Kali.* — Man löst, unter fortwährendem Umrühren, feste Ueberosmiumsäure in starker Kalilauge, die mit Ammoniak versetzt ist. Die Flüssigkeit wird hellgelb und setzt das Salz als gelbes, körniges Pulver ab. Oder man leitet die bei Destillation von Ueberosmiumsäure haltenden Flüssigkeiten (wie sie bei der Platinerzanalyse entstehen) entwickelten Dämpfe in mit Ammoniak versetzte Kalilauge, wobei man aber die gleichzeitige Destillation von salpetrigen Dämpfen verhindern muß, weil dadurch die Osmiamsäure zersetzt werden würde. Durch Abdampfen der Mutterlauge in gelinder Wärme gewinnt man mehr Salz. Hat man nicht hinreichend umgerührt, oder das Ammoniak erst nach dem Auflösen der Ueberosmiumsäure zugefügt, so bildet sich beim Abdampfen ein schwarzer osmiumhaltiger Körper. Bei Anwendung von kohlens. Kali statt Aetzkali erfolgt die Abscheidung von H weniger rasch. FRITZSCHE u. STRUVE (*Petersb. acad. Bull.* 6, 87). CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 175) empfehlen Kalihydrat in der sehr verdünnten Ueberosmiumsäure zu lösen, 1/2 Vol. Ammoniak zuzusetzen und rasch abzudampfen. Bei einer gewissen Concentration fängt das Salz an sich auszuscheiden, dann stellt man zum Krystallisiren hin. Es bedarf so keines Umkrystallisirens. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abdampfen den ganzen Rest. — Das Salz läßt sich aus wenig heißem Wasser umkrystallisiren. Beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung erhält man linienlange Krystalle, welche jedoch fast immer durch anfangende Zersetzung gebräunt oder geschwärzt erscheinen. — Citrongelbe Pyramiden des tetragonalen Systems. Spitze Pyramide P mit Polkanten von 106°16′ und Mittelkanten von 116°5′, mit einer Pyramide zweiter Art combinirt, deren Polkanten durch die Flächen von P gerade abgestumpft werden. NORDENSKIÖLD (*J. pr. Chem.* 41, 97). Hält weder Wasser, noch überhaupt Wasserstoff (gef. 0,03, 0,07 Proc. H). Färbt sich dunkler, aber zersetzt sich noch nicht bei 180°, bei höherer Temp. plötzlich unter gewaltsamem Umherschleudern der Masse. — Schwer in kaltem, weit leichter in heißem Wasser löslich. Weingeist löst weit weniger als Wasser, jedoch ohne Zersetzung; selbst beim Abdampfen der weingeistigen Lösung zersetzt sich nur wenig unter Abscheidung schwarzer Flocken. Aether löst nicht. — Schwefelammonium scheidet Schwefelosmium ab. Bei wiederholter Destillation mit Salpetersäure entweicht alles Osmium als Ueberosmiumsäure, beim Glühen für sich oder mit halbgesättigt-kohlens. Natron gemengt, entwickelt das Salz nur Stickstoff, keinen Sauerstoff. Glüht man das Salz mit Quarzpulver in Wasserstoff, so verliert es allen Stickstoff und allen nicht in Form von Kali vorhandenen Sauerstoff (gef. Verlust: 15,91 Proc.; Rechn. für 4 O + 2N = 15,73); aus dem Rückstande läßt sich beim Erhitzen in einem Luftstrome alles Osmium entfernen. — Conc. Salzsäure wirkt heftig ein unter Chlorentwicklung (vergl. Kaliumosmiumsesquichlorid) und färbt sich schön purpurroth; dabei überzieht sich das Salz mit zweierlei kleinen, rothen Krystallen, in welche es bei wiederholtem Zerreiben mit der Säure ganz übergeht. Die kaltgesättigte Lösung von H verändert sich nicht mit kalter verdünnter Salzsäure, beim Erwärmen färbt sie sich vorübergehend roth, dann braun, unter Entwicklung von Ueberosmiumsäure; wird, nachdem auch beim Kochen keine Ueberosmiumsäure mehr entweicht, zur Krystallisation verdampft, so scheiden sich zuweilen zwei, zuweilen drei, unter sich und von den beiden obigen verschiedene krystallische Salze aus, nämlich grüne 6-seitige Tafeln, grüne Nadeln und ein rothes Salz. FRITZSCHE u. STRUVE.

			Fritzsche u. Struve.		
K^2O	94,2	16,10	15,96	16,29	16,18
2 Os	398,8	68,17	67,90		
2 N	28	4,79	4,82	15,91	
4 O	64	10,94			
$K^2.O^2.N^2Os^2O^3$	585	100,00			

Osmium und Natrium.

A. *Osmiumsaures Natron.* — Dem Kalisalz sehr ähnlich, scheint jedoch nicht so leicht zu krystallisiren. Löslich in Wasser mit rosenrother Farbe, nicht in Weingeist und Aether. — Die Lösung giebt mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleioxydsalzen Niederschläge von entsprechenden, leicht zersetzbaren osmiums. Salzen. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, 524).

B. *Natriumosmiumchlorid.* — *Darst.* s. das Kaliumsalz (III, 1369). — Beim Abdampfen zur Krystallisation erhält man zolllange, orangefarbene rhombische Prismen, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Claus u. Jacoby (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 163, 167).

			Claus u. Jacoby.	
2 NaCl	117	23,67	24,0	23,8
Os	199,4	40,33	39,8	39,9
4 Cl	142	28,72	29,1	28,9
2 H^2O	36	7,28	7,3	7,3
$2NaCl,OsCl^4,2H^2O$	494,4	100,00	100,2	99,9

C. *Osmiamsaures Natron.* — Läßt sich wie das Kalisalz darstellen, wegen seiner Leichtlöslichkeit aber besser durch Zerreiben des Silbersalzes mit in Antheilen zugesetzter Kochsalzlösung, bis das gelbe Silbersalz vollständig in weißes Chlorsilber übergegangen ist, und durch Verdunsten des Filtrats neben Vitriolöl. Erst nach dem Einengen bis zum Syrup krystallisirt C in ziemlich großen, prismatischen Krystallen, welche Wasser halten und dasselbe unter der Zersetzungstemperatur verlieren. — Sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist viel leichter löslich als das Kaliumsalz. Fritzsche u. Struve.

Osmium und Barium.

A. *Osmiumsaurer Baryt.* — 1. Man fällt osmiums. Natron mit Chlorbarium. Fremy. — 2. Man gießt eine heiße Barytlösung zu wässriger Ueberosmiumsäure und läßt verschlossen längere Zeit stehen. Anfangs bildet sich ein grüner, flockiger, amorpher Niederschlag, welcher sich allmählich in Krystalldrusen von schwarzen, diamantglänzenden Prismen verwandelt. In Wasser unlöslich. Claus (*Pogg.* 65, 205).

			Claus.	
BaO	153	36,57	37,15	37,25
Os	199,4	47,66	46,95	46,54
4 O	64	15,29	15,52	15,40
2 H	2	0,48		
$Ba.O^2.OsO^2,H^2O$	418,4	100,00		

B. *Osmiamsaurer Baryt.* — Aus dem Silbersalz, wie das Natriumsalz zu erhalten. — Krystallisirt leicht in gelben, glänzenden Nadeln von mehrerer Linien Länge, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft etwa bei 150°. FRITZSCHE u. STRUVE.

			FRITZSCHE u. STRUVE.
BaO	153	23,76	23,88
2 Os	398,8	61,95	61,07
2 N	28	4,35	4,27
4 O	64	9,94	
$Ba.O^2.N^2Os^2O^3$	643,8	109,00	

Osmium und Calcium.

Ueberosmiumsaurer Kalk? — Wässrige Ueberosmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit; Galläpfeltinctur giebt darin einen dunkelrothen Niederschlag, TENNANT; wenig Ameisensäure fällt sie metallisch blau. FR. WEISS u. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 17). — Die von überschüssigem Kalkwasser aufgefangenen Dämpfe der Ueberosmiumsäure (III, 1281) erzeugen gelbe Flocken. VAUQUELIN.

Osmium und Zink.

A. *Osmiumzink.* — Salzsäure zieht alles Zink aus und läßt amorphes, sehr entzündliches Osmiumpulver. — Bei heftigem Glühen entweicht alles Zink unter Hinterlassung von hartem, metallischem, aber porösem Osmium. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 395).

B. *Osmiamsaures Zinkoxyd.* — Leicht löslich. Nicht in fester Form dargestellt. FRITZSCHE u. STRUVE.

C. *Chlorzink-Ammoniak mit Osmiumchlorid.* — Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak giebt mit Kaliumosmiumchlorid einen orangegelben Niederschlag. Schwefels. Zinkoxyd, in Kali gelöst, giebt auch nach Ammoniakzusatz keine Fällung, Salmiak bringt aber sehr bald den orangefarbenen Niederschlag hervor, der bei starker Vergrößerung grünlichgelbe Rhomboeder erkennen läßt. EICHLER (*Bull. soc. nat. de Moscou* 32, *No.* 1, 153).

D. *Osmiamsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — 1. Man löst Ueberosmiumsäure in der Auflösung eines Zinksalzes in Ammoniak oder versetzt eine ammoniakalische Ueberosmiumsäurelösung mit der eines Zinksalzes. — 2. Man versetzt eine Lösung von osmiams. Kali oder Silberoxyd in Ammoniak mit der eines Zinksalzes. — 3. Man versetzt osmiams. Zinkoxyd mit Ammoniak. — In allen Fällen wäscht man mit Ammoniak aus und trocknet an der Luft. — Luftbeständiges, hellgelbes Krystallpulver, das bei etwa 150° verpufft. — Unlöslich in Ammoniak. Wasser zersetzt schon in der Kälte; beim Kochen entweicht die Hälfte des Ammoniaks unter Abscheidung alles Zinkoxyds und Bildung von osmiamsaurem Ammoniumoxyd: $4NH^3,ZnO,N^2Os^2O^4 + 2H^2O = 2NH^3 + (NH^4)^2.O^2.N^2Os^2O^3 + Zn.O^2.H^2$. Kocht man darauf mit Kali, so entweicht die andere Hälfte des Ammoniaks. FRITZSCHE u. STRUVE.

	Lufttrocken.		FRITZSCHE u. STRUVE.
ZnO	81	12,66	12,28
4 NH^3	68	76,71	
$N^2Os^2O^4$	490,8	10,63	10,35
$4NH^3,ZnO,N^2Os^2O^4$	639,8	100,00	

Osmium und Kadmium.

A. *Chlorkadmium-Ammoniak mit Osmiumchlorid.* — Die Auflösung von schwefels. Kadmiumoxyd in Ammoniak giebt mit Kaliumosmiumchlorid einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen, hellgelben Rhomboedern bestehend. EICHLER.

B. *Osmiamsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.* — Der Zinkverbindung ganz ähnlich. FRITZSCHE u. STRUVE.

Osmium und Zinn.

Die Metalle vereinigen sich nicht, sondern das Osmium krystallisirt beim Erkalten für sich (III, 1345). DEVILLE u. DEBRAY.

Osmium und Blei.

Ueberosmiums. Kalk fällt Bleisalze gelbbraun. TENNANT.

A. *Osmiamsaures Bleioxyd.* — Salpeters. Bleioxyd giebt mit conc. wässrigem osmiams. Kali keinen Niederschlag, erst nach einiger Zeit bilden sich einzelne, sehr leicht zersetzbare Krystalle. — Bei Zusatz von salpeters. Bleioxyd zu einer weingeistigen Lösung des osmiams. Natrons oder Ammoniaks scheidet sich reichlich ein gelber krystallischer Niederschlag ab, der beim Auswaschen sehr leicht schwarz, daher wenigstens oberflächlich zersetzt wird. Er hält 46,19 Proc. PbO (Rechn. für 2PbO, $N^2Os^2O^4$ = 47,61). — Mit neutralem essigs. Bleioxyd geben die osmiams. Salze einen amorphen Niederschlag, welcher anfangs schmutziggelb ist, bald aber unter Freiwerden von Ueberosmiumsäure purpurroth, dann in Säuren löslich und durch Ammoniak scheinbar wieder unverändert abgeschieden wird. FRITZSCHE u. STRUVE.

B. *Osmiamsaures Bleioxyd mit Chlorblei.* — Osmiams. Kali giebt mit wässrigem Chlorblei oder mit salpeters. Bleioxyd und wenig Salzsäure allmählich einen gelben, krystallischen Niederschlag, aus gleichen At. osmiams. Bleioxyd und Chlorblei bestehend. FRITZSCHE u. STRUVE.

Schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniak giebt mit Kaliumosmiumchlorid einen amorphen hellgelbbräunlichen, schwefels. Nickeloxydulammoniak einen amorphen, hellchokoladefarbenen Niederschlag. EICHLER.

Ueber einige nicht näher untersuchte Verbindungen von Osmium und Kobalt s. osmiums. Kali (III, 1366).

Osmium und Kupfer.

A. *Osmiumkupfer.* — Sehr dehnbar, leicht in Salpetersalzsäure löslich; die Lösung giebt bei der Destillation Ueberosmiumsäure. TENNANT.

B. *Kupferchlorid-Ammoniak mit Osmiumchlorid.* — Kaliumosmiumchlorid mit Kupfervitriollösung gemischt bleibt klar; bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen zeisiggrünen, oder bei größeren Krystallen röthlichbraunen Rhomboedern bestehend. — Löslich in Wasser, wird durch Ammoniak wieder gefällt. Salzsäure färbt den Niederschlag roth [Ammoniumosmiumchlorid], die überstehende Flüssigkeit hält Kupferchlorid. Beim Erwärmen löst sich der rothe Niederschlag und setzt beim Erkalten schwarze Oktaeder von Ammoniumosmiumchlorid ab. EICHLER.

Osmium und Quecksilber.

A. *Osmiumamalgam.* — Indem man wässrige Ueberosmiumsäure durch Quecksilber zersetzt. Das so erhaltene weiche Amalgam wird fes-

ter, wenn man den Ueberschuß des Quecksilbers auspreßt. Beim Destilliren dieses Amalgams bleibt das Osmium als Pulver zurück. TENNANT. Oeffnet man bei Bestimmung der Dampfdichte den mit Ueberosmiumsäuredampf gefüllten Ballon unter Quecksilber, so bekleidet sich das Glas mit Osmiumamalgam. DEVILLE u. DEBRAY.

Ueberosmiumsaurer Kalk fällt die Quecksilberlösungen weiß. TENNANT.

B. *Chlorosmiumquecksilber.* — Beim Hinstellen der in wässriger Salzsäure gelösten Ueberosmiumsäure mit Quecksilber hört endlich die weitere Reduction auf, und die bräunliche Flüssigkeit läßt beim Verdunsten ein durchsichtiges glänzendes, purpurrothes amorphes Salz von metallischem Geschmack. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Eisen oder Zink bloß Quecksilber, während Eisenosmiumchlorür [?] oder Zinkosmiumchlorür [?] gelöst bleibt. BERZELIUS.

C. *Osmiamsaures Quecksilberoxydul.* — Osmiams. Kali wird durch salpeters. Quecksilberoxydul hellgelb amorph gefällt. — Unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; zerlegt sich mit Chlormetallen wie das Silbersalz. Unterscheidet sich von allen untersuchten osmiams. Salzen dadurch, daß es auch bei raschem Erhitzen nicht verpufft, sondern sich, unter Entwicklung starken Ueberosmiumsäuregeruchs, ruhig verflüchtigt. FRITZSCHE u. STRUVE.

D. *Osmiamsaures Quecksilberoxyd.* — Aus dem Silbersalz und Quecksilberchlorid. Die Lösung setzt bald prismatische Krystalle ab. Sowohl in fester wie in gelöster Form zersetzt sich das Salz bald unter Schwärzung und Entwicklung von Ueberosmiumsäure. FRITZSCHE u. STRUVE.

E. *Osmiamsaures Oxydimercuriammoniumoxyd?* — Ein Gemisch von osmiams. Kali und Quecksilberchlorid giebt auf Zusatz von Ammoniak einen krystallischen, wenig beständigen Niederschlag. FRITZSCHE u. STRUVE.

Osmium und Silber.

A. *Silberosmiumchlorid.* — In wässrigem Kaliumosmiumchlorid erzeugt salpeters. Silberoxyd einen olivengrünen Niederschlag, der alles Osmium hält. Die Flüssigkeit bleibt neutral. — Getrocknet schmutzig graugrün und wasserfrei, unlöslich in Wasser. Noch feucht wird es durch wenig Ammoniak mennigroth (s. C), durch wenig Schwefel- oder Salpetersäure wieder olivengrün (vergl. C). In rothem Zustande und mit Ammoniak durchtränkt löst es sich völlig in Wasser mit gelber Farbe. CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. akad. Bull.* 6, 165).

			CLAUS u. JACOBY.	
2 Ag	216	34,37	34,00	34,0
Os	199,4	31,73	32,00	31,8
6 Cl	213	33,90	33,86	34,2
$2AgCl,OsCl^4$	628,4	100,00	99,86	100,0

B. *Osmiamsaures Silberoxyd.* — 1. Man löst Ueberosmiumsäure in ammoniakalischer Silbersalzlösung und übersättigt mit Salpetersäure. — 2. Man löst Ueberosmiumsäure in Ammoniak, übersättigt mit Salpetersäure und setzt salpeters. Silberoxyd hinzu. — 3. Man fällt ein lösliches osmiams. Salz durch eine Silbersalzlösung. — Citrongelbes Krystallpulver. — Läßt sich bei Lichtabschluß im Vacuum neben Vitriolöl trocknen, ohne sich zu schwärzen, später zersetzt es sich auch im Dunkeln unter Freiwerden von Ueberosmiumsäure. Gegen 80° zersetzt es sich

plötzlich unter heftiger Detonation, so auch durch Schlag, oder wenn man über das trockne Salz Schwefelwasserstoff leitet. — Aeußerst schwer in Wasser und kalter Salpetersäure löslich. Heiße Salpetersäure zersetzt leicht, die Flüssigkeit wird anfangs braun, dann allmählich unter Entweichen von Ueberosmiumsäure farblos. Lösliche Chlormetalle zersetzen schon in der Kälte. FRITZSCHE u. STRUVE.

Im Vacuum neben Vitriolöl.			FRITZSCHE u. STRUVE.		
Ag^2O	232	32,10	32,08	32,06	32,13
2 Os	398,8	55,17			55,01
2 N	28	3,87			
4 O	64	8,86			
$Ag^2.O^2.N^2Os^2O^3$	722,8	100,00			

C. *Chlorsilber-Ammoniak mit Osmiumchlorid.* — 1. Eine ammoniakalische Lösung des Kaliumosmiumchlorids giebt mit Silbersalpeter einen rothen Niederschlag. EICHLER (*Bull. soc. nat. de Moscou* 32, *No.* 1, 159). — 2. Man übergießt A mit Ammoniak, CLAUS (*Beitr.* 29), EICHLER, CLAUS u. JACOBY (*N. Petersb. acad. Bull.* 6, 166). EICHLER wäscht mit Ammoniakwasser und trocknet 1 Stunde in trocknem Luftstrome bei 60°. Nach CLAUS u. JACOBY löst sich das mit Ammoniak durchtränkte Salz in Wasser mit gelber Farbe, beim Waschen auf dem Filter mit Wasser erfolgt die Lösung unter Zersetzung langsamer, so daß schließlich Chlorsilber bleibt. Daher pressen Sie sogleich zwischen Papier, aber auch das so erhaltene Salz verliert in der Kälte an der Luft nicht nur anhängendes, sondern auch Verbindungs-Ammoniak, so daß das von Ihnen analysirte theilweise zersetzt war. — 3. Man fällt Kaliumosmiumchlorid mit Chlorsilber-Ammoniak. EICHLER. — Roth, amorph (runde und ovale Körner). EICHLER. CLAUS (*Beitr.* 29) fand es krystallisch und sah es für Ammoniumosmiumchlorid an. — Wird durch Salpetersäure olivengrün, fast schwarz, durch Ammoniak wieder roth. Kalte Salzsäure verändert nicht, beim Erhitzen scheidet sich Chlorsilber ab, und die Flüssigkeit wird grünlichgelb. Kali löst wenig mit gelber Farbe ohne Ammoniak zu entwickeln; beim Erhitzen entsteht ein schwarzer Niederschlag unter Ammoniakentwicklung. Cyankalium löst schon in der Kälte mit hellgelber Farbe; beim Erhitzen entfärbt sich die Flüssigkeit. Ueberschüssige Essigsäure bringt in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor; Salzsäure fällt Chlorsilber [?]. EICHLER.

			EICHLER.	CLAUS u. JACOBY.
2 NH^3	34	5,13	5,12	3,6
2 Ag	216	32,61	32,63	32,2
Os	199,4	30,10	30,05	31,6
6 Cl	213	32,16	32,08	3,6
$2NH^3,2AgCl,OsCl^4$	662,4	100,00	99,88	100,0

Osmium und Gold.

Osmiumgold. — Sehr dehnbar. Verhält sich gegen Salpetersalzsäure wie Osmiumkupfer. TENNANT.

Ueber Verbindungen der Osmiumbasen mit Platinchlorid s. III, 1362 und osmiums. Kali (III, 1366).

Osmium und Iridium.

A. *Osmiumiridium.* — Findet sich natürlich (III, 1053). — Nach BERZELIUS bald IrOs, bald $IrOs^3$, bald $IrOs^4$, hält aber kleinere Mengen aller übrigen Platin-

metalle. Vergl. die Analysen III, 1278, a bis n. Manches hält etwas Gold. Wöhler. — Aber welches auch das Mischungsverhältniß, das spec. Gew. und das Verhalten in der Weingeistflamme (vergleiche unten und III, 1324) sein möge, so bleibt die Krystallform dieselbe. Es sind stets Combinationen einer hexagonalen Pyramide P (mit Endkanten von 127°36′ und Seitenkanten von 124°) mit ausgedehnter Basis 0P und dem ersten Prisma ∞P. Gemessen: P : 0P = *118° und P : ∞P = 152°. G. Rose (*Pogg.* 29, 452 und 54, 537). Härte 6 bis 7 (vergl. III, 1281). Spec. Gew. 19,3 bis 21,12. Der *Sisserskit* mit nicht über 30 Proc. Iridium hat das spec. Gew. 20 bis 21,2; er giebt beim Erhitzen Osmium ab. Der *Newjanskit* mit 43 bis 77 Proc. Iridium hat das spec. Gew. 18,8 bis 19,5 und giebt beim Erhitzen kein Osmium ab, zeigt auch keinen Ueberosmiumsäuregeruch. Metallglänzend zinnweiß bis stahlgrau. Undurchsichtig. Schwer hämmerbar. Ueber Aufschließungsweisen s. III, 1281 ff.

Das Osmiumiridium läßt sich nach Tennant mit Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber und Gold zusammenschmelzen. — Hierbei findet keine eigentliche Verbindung statt, sondern die Körner des Osmiumiridiums werden vom andern Metall eingehüllt und bleiben beim Auflösen desselben in Säuren unverändert zurück. Berzelius. Vergl. III, 1058, 1281. — Wöhler (*Ann. Pharm.* 39, 336) fand Osmiumiridium in verarbeitetem Golde. — 1 Th. Osmiumiridium giebt nach Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 73) mit 33,3 Eisen ein bläuliches Gemisch, welches ohne allen Kohlegehalt sich gleich dem Stahl etwas härten läßt, und welches viel langsamer rostet als Stahl. — Mit Stahl scheint sich das Osmiumiridium nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen zu lassen.

Als *Irit* beschrieb Hermann (*J. pr. Chem.* 23, 276) eine im Gediegenplatin des Urals vorkommende Substanz, die aus Eisenchromoxyd-Iridiumosmiumoxydul bestehen sollte. Vergl. Berzelius (*Berzel. J. B.* 22, 191). Nach Claus (*N. Petersb. acad. Bull.* 2, 161) ist der Irit ein sehr mannigfaltiges Gemenge, in welchem sehr zarte Flitter von Osmiumiridium und von Chromeisenstein die Hauptmasse bilden.

B. *Kalium-Osmiumiridiumchlorid.* — Ein durch Aufschließen des Osmiumiridiums mit Chlorkalium und Chlor [III, 1282 (4)] erhaltenes Salz hielt 13,4 Proc. Os, 26,6 Ir. Hermann (*Pogg.* 37, 407).

Ueber das Vorkommen des Osmiums im Laurit s. III, 1334.

Berichtigungen und Ergänzungen.

Zu III, 2. *Analysen von käuflichem Zink* s. auch (*Am. Chimist* [2] 1, 420; *J. B.* 1871, 311).

Zu III, 5, Z. 17 v. u. Statt nach Cooke lies: Nach Berzelius, nach Thomsen (*K. Dansk. Vid. Selsk. Skr.* [5] 3, 160; *J. B.* 1854, 35) und nach Cooke.

Zu III, 9. *Zinkoxydhydrat*, a. — Wird auch erhalten beim Vermischen von salpeters. Zinkoxyd mit überschüssigem Ammoniak und Einstellen von Zinkblech. An letzterem erscheinen Gasblasen und Krystalle, welche, bei 100° getrocknet, 17,46 Proc. Wasser (Rechn. 18,18) halten. Vogel u. Reischauer (*N. Jahrb. Pharm.* 11, 151). Vgl. III, 34, B.

Zu III, 11. *Basisch-kohlens. Zinkoxyd.* — 1 Th. löst sich in 44642 Th. Wasser. Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 126).

Zu III, 12. *Neutrales gewäss. kohlens. Zinkoxyd.* — Halbgesättigt-kohlens. Ammoniumoxyd giebt mit Zinksalzen zuerst einen gallertartigen Niederschlag, der sich durch weitere Einwirkung des kohlens. Ammoniaks allmählich in ein dichtes amorphes Pulver verwandelt, das 60,9 Proc. ZnO, 31,6 CO^2, 7,5 H^2O hält (Rechn. für $2Zn.O.CO, H^2O$ = 60,45; 32,83; 6,72). Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 455; *J. B.* 1852, 327).

Zu III, 12. *Bors. Zinkoxyd.* — Gießt man eine Lösung von 20 Th. Borax in eine solche von 60 Th. Zinkvitriol bei 50 bis 60°, so erhält man einen weißen, borsäurefreien Niederschlag von $4ZnO, SO^3, 7H^2O$ (gef. 62,1 ZnO, 14,5 SO^3, 23,3 H^2O). Gießt man dagegen in eine stark überschüssige heiße Boraxlösung Zinkvitriol, so erhält man ein weißes, voluminöses, schwefelsäurefreies bors. Zinkoxyd (gef. 38,58 Proc. ZnO, 36,55 H^2O). Büscher (*Ann. Pharm.* 151, 234; *J. B.* 1869, 275).

Zu III, 12. *Phosphorzink.* Zur Darst. [von welchem?] glüht Proust (*N. Rep. Pharm.* 18, 290; *J. B.* 1868, 239; 1869, 273) Zink in einem Gemenge von Phosphorwasserstoff (aus Phosphorcalcium und Salzsäure bereitet) und Stickstoff.

Zu III, 17, Z. 18 v. u. Zusatz: H. *Phosphorwasserstoffzink.* $Zn^2H^2P^2$. — *Dizincophosphid.* Drechsel u. Finkelstein. — Man leitet durch eine mittelst Eis und Kochsalz abgekühlte absolut ätherische Lösung von reinem Zinkäthyl trocknes Phosphorwasserstoffgas, bis bei einer — 4° nicht übersteigenden Temp. alles Zinkäthyl zersetzt ist, wäscht den sich abscheidenden weißen, pulvrigen Niederschlag auf dem Filter rasch mit absolutem Aether und trocknet im Vacuum neben Vitriolöl. — Weiße, leicht zerreibliche Stücke, an der Luft nach Phosphorwasserstoff riechend, in verschlossenen Gefäßen haltbar. Versucht man selbst kleine Mengen einzuschmelzen, so verpufft beim Ausziehen des Rohrs das Phosphorwasserstoffgas mit der Luft der Röhre. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entweicht Phosphorwasserstoffgas und bleibt ein dunkelbrauner Körper, (Phosphorzink?), schwierig in Salzsäure unter Gasentwicklung löslich. — Kaltes Wasser zersetzt sofort unter Phosphorwasserstoffentwicklung und Bildung von reinem Zinkoxydhydrat. Salzsäure löst sofort unter starker Gasentwicklung. Auf starke oder salpetrige Salpetersäure geworfen entzündet es sich sogleich und brennt mit starker Phosphorflamme. Conc. Schwefelsäure damit erhitzt, scheidet Schwefel ab und entwickelt schweflige Säure. Mit 5 Th. Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, bildet sich schon nach 1½ Stunden eine ätherische Lösung von Jodzink und eine untere Schicht, welche Krystalle von Triäthylphosphonium-Jodzink enthält. Aehnlich verhält es sich mit Jodmethyl. Mit Chloracetyl zersetzt es sich äußerst heftig, ohne daß bestimmte Ergebnisse erhalten wurden. Hält 31,64 Proc. Phosphor (Rechn. 31,88). Drechsel u. Finkelstein (*Deutsche Ges. Ber.* 4, 352).

Zu III, 19. *Gewässertes Schwefelzink.* — Bildet sich sehr langsam bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf lufttrocknes Zinkoxydhydrat. Das so gebildete entwickelt noch nach 3 Monaten Schwefelwasserstoff, was nicht durch die Kohlensäure der Luft veranlaßt wird. Wagner (*Dingl.* 197, 334; *J. B.* 1870, 349).

Zu III, 22, d. S. auch Reindel (*J. pr. Chem.* 106, 371; *Chem. Centr.* 1870, 223) und Ergänzung zu III, 12 (bors. Zinkoxyd).

Zu III, 28 u. 29. *Jodzink* und *Bromzink.* Ueber ein wahrscheinliches Vorkommen in der Natur s. *Dana's Syst.* 5. Ed., 122.

Zu III, 34. *Basisch salpeters. Zinkoxyd.* — Aus $9ZnO, 2N^2O^5$ läßt sich das neutrale Salz durch conc. Salpeterlösung fortwaschen. Das basische Salz erscheint als ein wolliges Gewebe feiner Krystalle.

Zu III, 35, Z. 1 v. o. statt $2H^2O$ lies $4H^2O$.

Zu III, 36, H. Balmain's Borstickstoffzink ist Borstickstoff (I, 2, 520).

Zu III, 36, Z. 5 v. u. Zusatz: H*. *Bors. Zinkoxyd-Ammoniak.* $4NH^3,ZnO, 2B^2O^3, 6H^2O$. — 1. Man löst den in stark überschüssiger, heißer Boraxlösung durch Zinkvitriol hervorgebrachten Niederschlag von bors. Zinkoxyd in Ammoniak, versetzt mit $^5/_4$ Th. in Ammoniak gelöster Borsäure (um einer Abscheidung von Zinkoxyd-Ammoniak vorzubeugen), überschichtet mit Weingeist und trennt die sich abscheidenden Krystalle von H* von gleichzeitig gebildeten Flocken durch Abspülen mit ammoniakalischem Weingeist. — 2. Man löst 20 Th. basisch-kohlens. Zinkoxyd in Essigsäure, engt die Lösung ein, übersättigt mit Ammoniak und vermischt bei gelinder Wärme mit 38 Th. in Ammoniak gelöster Borsäure. Beim Erkalten oder, bei größerem Ueberschuß von Ammoniak, nach Zusatz von Weingeist erhält man Krystalle. — Gerade rhombische Prismen, häufig als quadratische Tafeln ausgebildet. — Zerfällt an der Luft. Läßt sich unter ammoniakalischem Weingeist aufbewahren. Löst sich leicht in Ammoniak und in Säuren. Hält im Mittel: 17,66 Proc. NH^3, 20,12 ZnO, 35,07 B^2O^3, 27,15 H^2O (Rechn. 17,13; 20,40; 35,27; 27,20). Büscher (*Ann. Pharm.* 151, 234; *J. B.* 1869, 275).

Zu III, 39. *Neutrales schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak*, a. Die gesättigte Lösung von Zinkvitriol in Ammoniak, mit weingeistigem Ammoniak überschichtet, scheidet einen Syrup und nach einigen Monaten anscheinend reguläre Tetraeder ab, welche an der Luft fortwährend Ammoniak verlieren. Sie halten 31,21 Proc. ZnO, 30,83 SO^3 (Rechn. für $4NH^3, ZnO, SO^3, 2H^2O$ = 30,58 u. 30,18). — Bei Winterkälte bilden sich noch weit unbeständigere Krystalle, welche beim geringsten Erwärmen zerfließen, in der Kälte aber bald zum undurchsichtigen Pulver verwittern. Sie halten: 20,47 Proc. NH^3, 27,93 ZnO, 27,39 SO^3 (Rechn. für $4NH^3, ZnO, SO^3, 4H^2O$ = 22,59; 26,91; 26,58). G. Müller (*Ann. Pharm.* 151, 213; *J. B.* 1869, 276).

Zu III, 42. $2NH^3,ZnCl^2$. Bildet sich in Leclanché's Braunsteinelementen schon nach 5-tägigem ununterbrochenem Gebrauch: $2NH^4Cl + 2MnO^2 + Zn = 2NH^3,ZnCl^2 + Mn^2O^3 + H^2O$. Priwoznik (*Pogg.* 142, 467; *J. B.* 1871, 312). — Nach Davis (*Chem. News* 25, 265) sind die so abgeschiedenen Krystalle $Zn.O^2.H^2, NH^4Cl$.

Zu III, 44, Z. 7 v. o. Zusatz: DD. *Zinkoxychlorid-Ammoniak.* $2NH^3,ZnCl^2, 3ZnO, 4H^2O$. — Versetzt man eine ammoniakalische Chlorzinklösung mit Weingeist, so scheiden sich nach einiger Zeit weiße, nach dem Trocknen perlglänzende Krystalle ab, welche 66,56 Proc. ZnO, 13,59 Cl, 6,17 NH^3 (Rechn. 64,41; 14,12; 6,76) ergeben. Allan (*Ann. Pharm.* 60, 107).

Zu III, 47. *Schwefels. Zinkoxyd-Natron.* — Die Lösung von gleichen At. der beiden Bestandtheile in genau so viel Wasser, daß beim Kochen kein wasserfreies Salz abgeschieden wird, wird bei 0° F. breiig, ohne daß die erzeugten Krystalle in der Lösung erkannt werden können. Bei mehrwöchentlichem Stehen in verschlossenen Röhren ändert sich der Wassergehalt und damit das Brechungsindex, so daß in Folge davon das Salz in der Mutterlauge sichtbar wird. Tomlinson (*Phil. Mag.* [4] 40, 328; *Chem. Centr.* 1870, 769).

Zu III, 48. *Calciumzink.* — Man bringt in einen rothglühenden Tiegel ein Gemenge von 3 Th. geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium, 4 Th. granulirtem, reinem Zink und 1 Th. Natrium in Stücken, mäßigt das Feuer, wenn Zinkflammen aus dem Tiegel dringen, erhitzt $^1/_4$ Stunde möglichst stark, ohne zu viel Zink zu verflüchtigen und nimmt den Tiegel aus dem Ofen. Ein gewöhnlicher Windofen mit Dom reicht aus. — Gut vereinigter, brüchiger Regulus von glänzendem Bruch, zuweilen oberflächlich quadratische Prismen zeigend, 10 bis 15 Proc. Calcium, kein Natrium haltend. Wasser greift kaum, Schwefelsäure und Oxalsäure greifen schwach an, Salzsäure und Salpetersäure lösen rasch. Bei starkem Erhitzen im Kohlentiegel bleibt Calcium. Caron (*Compt. rend.* 50, 547; *J. B.* 1860, 119). Bei großem Zinküberschuß erhielt Blank parallel neben einander geordnete, zu Platten zusammengewachsene, tetragonale Oktaeder, deren Endkanten etwa 134°30′, Seitenkanten etwa 66°18′. Sie zeigen 6,3726 spec. Gew., v. Rath (*Pogg.* 136, 434; *J. B.* 1869, 272), und halten nach Bettendorff (bei v. Rath) 95,11 Proc. Zn und 4,90 Ca (Rechn. für $Zn^{12}Ca$ = 95,12 u. 4,88). Hiernach hält v. Rath das Zink für trimorph.

Zu III, 50. *Thonerde-Zinkoxyd.* — Das nach (1) dargestellte hält 44,1 Proc. ZnO, 55,9 Al^2O^3. Ebelmen.

Zu III, 54, Z. 22 v. o. Zusatz. C*. *Fluoroxywolfram-Fluorzink.* $ZnF^2,WO^2F^2,10H^2O$. — Triklin. Nahezu rechtwinklige Prismen, gebildet von der Basis P = 0P und der Längsfläche E = ∞P$\breve{\infty}$, mit vorherrschender Basis. An den Enden derselben die Flächen des Hauptprismas M = ∞P′ und N = ∞′P, zwei hintere Oktaidflächen m = P, n = ,P und die hintere zweifach schiefe Endfläche a = ,P,$\bar{\infty}$. Die Flächen m, n und a meist wenig entwickelt. — Gemessen E : M = 117°26′; E : N = 51°40′; M : N = 114°14′; P : E = 91°20′; P : M = 113°50′; P : m = 67°0′; P : N = 109°40′; P : n = 69°; P : a = 63°0′; E : m = 116°30′; E : a = 81°30′; E : n = 51°10′; M : a 117°0′; N : a = 124°2′. — Zerfließt in feuchter, verwittert in trockner Luft. Schmilzt weit unter 100° in seinem Krystallwasser. Läßt beim Glühen an der Luft wolframs. Zinkoxyd. Hält 34,64 Proc. W, 12,92 Zn, 14,38 F, 33,25 H^2O (Rechn. 34,27; 12,10; 14,15; 33,52). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3] 69, 75).

Zu III, 75 unten. Zusatz: L*. *Thiophosphaminsaures Kadmiumoxyd.* $Cd.O^2.PNH^2S$. — Durch Doppelzersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorkadmium. — Dicker, weißer, getrocknet blaßgelber Niederschlag, löslich sowohl im Ueberschuß einer der beiden Flüssigkeiten, wie in verdünnten Säuren und Ammoniak. Hält 50,07 Proc. Cd, 13,84 P, 6,24 N, 0,98 H, 14,50 S (Rechn. 50,22; 13,90; 6,28; 0,90; 14,35). Gladstone u. Holmes (*Chem. Soc. J.* [2] 3, 1; *J. pr. Chem.* 94, 321).

L**. *Thiophosphodiaminsaures Kadmiumoxyd.* $Cd.O^2.(PN^2H^4S)^2$. — Die neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Chlorkadmium einen weißen, flockigen Niederschlag mit 33,28 Proc. Cd, 18,96 P, 17,16 N, 2,34 H, 19,78 S (Rechn. 33,53; 18,57; 16,76; 2,40; 19,16). Gladstone u. Holmes.

Zu III, 85, Z. 5 v. u. Der Versuch, durch Weißglühen von 7,5 Th. Thonerde, 15 Th. Kadmiumoxyd und 12,5 geschmolzener Borsäure die Verbindung CdO,Al^2O^3 darzustellen, gelang nicht. Man erhielt eine krystallische bors. Thonerde, während alles Kadmium sich verflüchtigte. Ebelmen (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 40).

Zu III, 86, Z. 3 v. u. Zusatz C*. *Fluoroxywolfram-Fluorkadmium.* — Zerfließlich. Marignac.

Zu III, 91. *Darstellung.* 3. Man löst Indiumoxydhydrat in überschüssiger Salzsäure, scheidet das Metall durch Einstellen von Zink aus, löst zur Abscheidung noch vorhandener Spuren von Blei in conc. Schwefelsäure, verdünnt, filtrirt, scheidet nochmals durch Zink aus, trocknet das gefällte Metall und trägt es in geschmolzenes Cyankalium, oder noch besser, man schmelzt es unter siedendem Oel zum Regulus zusammen. Rössler u. Wolf (*Dingl.* 193, 490; *J. B.* 1869, 277).

Zu III, 92. *Indiumoxyd. Bildung.* 5. Bleibt beim Rothglühen des schwefligsaurem Indiumoxyds, durch etwas reducirtes Metall graulichgelb gefärbt, zurück. Bayer (*Ann. Pharm.* 158, 375; *J. B.* 1871, 313).

Indiumoxyd. Darstellung aus dem Freiberger Zink. Der beim Lösen in nicht hinreichender Salzsäure bleibende Rückstand wird mit conc. Salzsäure gekocht, bis er vollkommen weiß geworden, die weiße Masse durch Wasser ausgezogen, die Lösungen mit Zink gefällt, wobei das sich abscheidende Metall nur noch wenig Blei hält, während Zink und Eisen gelöst bleiben. Man löst den Metallschwamm in starker Salpetersäure, verdampft letztere größtentheils, verdünnt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Zinnoxyd und das meiste schwefels. Bleioxyd rasch absetzen, fällt das Filtrat mit Ammoniak, löst bei Gegenwart von viel Kadmium nochmals in Salzsäure und fällt das Indiumoxydhydrat wieder durch Ammoniak. Rössler u. Wolf.

Zu III, 95. *Indiumoxydhydrat.* Scheidet sich auch beim Kochen des Chlorindiums mit salpetrigs. Kali ab. Bayer.

Zu III, 98. Z. 12 v. o. Zusatz: B*. *Schwefligsaures Indiumoxyd.* — $2In^2O^3,3SO^2,8H^2O$. — Man behandelt Freiberger Zink zur Abscheidung des Zinnoxyds und des meisten schwefels. Bleioxyds nach (III, 93 [4]), versetzt das Filtrat mit sehr überschüssigem Ammoniak, löst den Niederschlag von Indium- und Eisenoxyd (mit nur wenig Zink, Kadmium, Blei und Kupfer) in möglichst wenig Salzsäure, versetzt mit überschüssigem halbgesättigt-schwefligs. Natron und kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der weiße, sehr fein krystallische Niederschlag von B* wird mit heißem Wasser gewaschen, zur Trennung von noch vorhandenem

Eisen, Blei und Natron in wässriger schwefliger Säure gelöst, filtrirt und durch Kochen wieder abgeschieden. — Verliert bei 100° 3 At. Wasser, bei 280° fängt schweflige Säure an zu entweichen, bei Rothgluth bleibt Oxyd. Säuren lösen leicht. Das im Vacuum neben Vitriolöl getrocknete Salz hält 61,48 Proc. In^2O^3, 21,56 SO^2, 16,47 H^2O (Rechn. 62,06; 21,68; 16,26). Bayer (*Ann. Pharm.* 158, 372; *J. B.* 1871, 313).

Zu III, 102, Z. 21 v. u. Zusatz: auch Nöllner (*Ann. Pharm.* 63, 120).

Zu III, 102. *Eigenschaften.* Ueber das Zerfallen des Zinns in starker Kälte s. auch Lewald (*Dingl.* 196, 369; *J. B.* 1870, 359).

Zu III, 103, Z. 24 v. o. Zusatz: Ueber das Spectrum der Zinnverbindungen s. Salet (*Bull. soc. chim.* [2] 13, 290).

Zu III, 105. *Zinnoxyd.* Krystallisirt aus schmelzendem Borax als Zinnstein. Die Krystallisation gelingt leicht vor dem Löthrohr. Wunder (*J. pr. Chem.* [2] 2, 206; 4, 339; *J. B.* 1870, 359; 1871, 323). Vgl. phosphors. Zinnoxydnatron, Zus. zu III, 148.

Zu III, 106. *Zinnoxyd.* Deville fand in dem nach (8) bereiteten 78,7 Proc. Zinn.

Zu III, 115. *Phosphors. Zinnoxyd.* Das nach (III, 132) erhaltene $2SnO^2,P^2O^5$ hält nach Baudrimont 64,68 Proc SnO^2, 32,48 P^2O^5 (Rechn. 68,16 u. 31,84).

III, 131, Z. 2 u. 3 v. u. statt 1 Th. Phosphorchlorid, 6 Th. Zinngranalien lies: 6 Th. Phosphorchlorid, 1 Th. Zinngranalien.

Zu III, 137. Ueber die Lösung des Zinns in Salpetersäure s. auch Hay (*Chem. News* 22, 298), Scott (*Das.* 322; beide auch *J. B.* 1870, 359), und I, 2, 482.

Zu III, 139. *Zweifach-Bromzinnammonium.* Hält 19,2 Proc. Zinn, 75,52 Brom (Rechn. 18,61; 75,71). Topsöe (*Privatmittheilung*).

Zu III, 190. *Zweifach-Chlorzinnammonium.* Bildet sich auch beim Auflösen von Zinnchlorid-Ammoniak in Salzsäure. Dehérain.

Zu III, 148, Z. 2 v. o. Zusatz: C*. *Phosphorsaures Zinnoxyd-Natron.* — a. $Sn^2Na.O^9.(PO)^3$. — Durch Zusammenschmelzen von Zinnsäure mit überschüssigem Phosphorsalzglas und Ausziehen mit warmer Salzsäure. Auch aus Schmelzen, welche b enthalten, erhält man nach dem Zusammenschmelzen mit glasiger Phosphorsäure oder mit metaphosphors. Natron Salz a. Umgekehrt führt Schmelzen unter Zusatz von gesättigt-orthophosphors. Natron a in b über: $Sn^2Na.O^9.(PO)^3 + Na^3.O^3.PO = 2SnNa^2.O^6.(PO)^2$. Zweckmäßig läßt man aus der im Fluß erhaltenen Masse etwa ungelöste Theile absitzen, gießt in einem zweiten Platintiegel ab und läßt ruhig erkalten. — Würfelähnliche Rhomboeder und hexagonale Tafeln. — Hält 53,57 Proc. SnO^2, 40,1 P^2O^5, 6,56 Na^2O (Rechn. 54,82; 39,44; 5,74). — b. $SnNa^2.O^6.(PO)^2$. — Entsteht wie a, aber bei überschüssiger Zinnsäure, so daß längeres und stärkeres Erhitzen erforderlich ist; ferner bei Zusatz von Boraxglas oder von gesättigt-phosphors. Natron. — Quadratische, anatasähnliche Pyramiden. — Hält 42,20 Proc. SnO^2, 40,74 P^2O^5, 16,94 Na^2O (Rechn. 42,37; 40,11; 17,51). Wunder (*J. pr. Chem.* [2] 4, 339; *J. B.* 1871, 323). S. auch Wunder (*J. pr. Chem.* [2] 2, 206; *J. B.* 1870, 359) und Knop (*Ann. Pharm.* 159, 36; *J. B.* 1871, 320).

Zu III, 149. *Zweifach-Chlorzinncäsium.* Vergl. II, 117.

Zu III, 155. *Zinn und Mangan.* Ueber Legirungen von Zinn und Mangan s. Allen (*Chem. News* 22, 194; *Chem. Centr.* 1870, 722).

Zu III, 200. *Thalliumjodürjodid.* Ist nach späteren Untersuchungen $Tl^3J^4 = 5TlJ^2,TlJ^3$. S. M. Jörgensen (*J. pr. Chem.* [2] 6, 82).

Zu III, 235. *Neutrales unterschwefelsaures Bleioxyd.* — Von einem Rhomboeder mit Endkanten von 97° 39′ 26,6″ ausgehend, weist Brezina das Auftreten folgender Flächen nach; $0R$, $+\frac{1}{3}R$, $\pm\frac{1}{2}R$, $\pm\frac{2}{3}R$, $\pm R$, $\pm 2R$, $\pm\frac{2}{11}R$, ∞R, $\frac{1}{r}\frac{\frac{2}{3}P2}{2}$, $P2$, $\frac{1}{r}\frac{2P2}{2}$, $\frac{1}{r}\frac{\infty P2}{2}$, $\frac{1}{r}\frac{\frac{5}{12}P2}{2}$, deren Auftreten dem Gesetz der trapezoedrischen Tetartoedrie unterliegt. Zwillinge nach der Basis verwachsen, meist aus gleich drehenden, selten aus verschieden drehenden Krystallen gebildet. Der Einfluß der Schwere der Substanz auf die Krystallbildung giebt sich durch ein starkes Variiren der Winkel und durch differente Ausbildung an der oberen und unteren Seite der Krystalle zu erkennen. Brezina (*Wien. Akad. Ber.* 64 [1], 289).

III, 236, Z. 26 v. o. Statt (b), lies: (6).

Zu III, 244. *Ueberjodsaures Bleioxyd.* Kohlens. und schwefels. Alkalien zersetzen nicht. Kämmerer (*Pogg.* 138, 190).

Zu III, 255, Z. 19 v. o. Zusatz: C*. *Schwefelsaures Bleioxyd mit Fluorblei.* $Pb.O^2.SO^2$, $2PbF^2$. — Bleibt beim Behandeln des Fluorbleis mit Vitriolöl. Letzteres ist ohne weitere Einwirkung. Louyet (*Compt. rend.* 24, 434).

Zu III, 267, Z. 20 v. u. Zusatz: G*. *Chlorbleikalium.* — Chlorkalium giebt mit salpeters. Bleioxyd neben Chlorblei drei Doppelsalze, ein tetraëdrisches, ein monoklines und ein federartiges Chlorbleikalium. Strohecker (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 18, 396; *J. B.* 1869, 282).

Zu III, 269, Z. 9 v. o. Zusatz: L. *Sulfazotinsaures Bleioxydkali.* — Man tropft Bleizucker oder Bleiessig in eine warme conc. Lösung von sulfazotins. Kali (II, 103), so lange sich der flockige Niederschlag noch wieder löst, und bis sich die Lösung durch Bildung von L trübt. — Weißer, krystallischer Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen unter Ausgabe von schwefliger Säure und rothen Dämpfen zersetzt und schwefels. Kali mit schwefels. Bleioxyd zurückläßt. Löst sich nicht in kaltem und zersetzt sich mit kochendem Wasser. Löst sich nicht in Weingeist und Aether. Hält 25,88 Proc. K^2O, 30,6 PbO, 0,43 H, 3,48 N, 15,6 S, nach Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 439) der Formel: $6K^2O$, 2PbO, $2(5SO^2, N^2O^3, 3H^2O)$ entsprechend.

Zu III, 271, Z. 16 v. o. Zusatz: B*. *Bleihyperoxydkalk.* — Man löst 1 Th. salpeters. Bleioxyd in Wasser und setzt zugleich mit 3 At. Kalkmilch 16 Th. Chlorkalklösung von 1,08 spec. Gew hinzu, erhitzt allmählich auf 71°, rührt 5 Stunden lang um, gießt die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, und erwärmt noch 3 Stunden mit weiteren 10 Th. Chlorkalklösung. Schwach braun (mit weniger als 2 At. Kalk braun). Verändert sich beim Trocknen nicht. Wasser löst nicht. Salpetersäure löst den Kalk und läßt pechschwarzes krystallisches Hyperoxyd, das durch bloßes Zerreiben braun wird. Crum (*Ann. Pharm.* 55, 218).

Zu III, 275. *Saures wolframsaures Bleioxyd.* Hält lufttrocken 10 At. H^2O (gef. 7,37 Proc.; Rechn. 7,27). Davon gehen bei 100° 7 At. (gef. 4,82 Proc.; Rechn. 5,09) fort. Lotz.

Metawolframsaures Bleioxyd. Wendet man bei der Darstellung conc. Lösungen an, so erstarren sie beim Erkalten zu einem Krystallmagma, welches, in vielem Wasser löslich, daraus bei freiwilligem Verdunsten sich in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, sich in Salpetersäure leicht löst und neben Chlorcalcium 9,18 Proc. Wasser hält (Rechn. für PbO, $4WO^3$, $6H^2O$ = 8,58). Lotz (*Ann. Pharm.* 91, 74; *J. B.* 1854, 345).

Zu III, 278, Z. 8 v. o. statt (III, 000) lies (III, 290). — Z. 5 v. u. lies: $3(Pb^3.O^6.[VO]^2)$, $PbCl^2$.

Zu III, 284. *Dreifach-Schwefelarsenblei.* c. 4PbS, As^2S^3. — Der *Jordanit* krystallisirt rhombisch. Scheinbar hexagonale, aus der Combination zahlreicher Pyramiden mit vorherrschender Basis bestehende Krystalle, welche aber als Combinationen rhombischer Pyramiden mit den entsprechenden Brachydomen anzusehen sind. Beobachtete Flächen 0P, ∞P, P, $^1/_2P$, $^1/_3P$, $^2/_7P$, $^1/_4P$, $^1/_5P$, $^1/_6P$, $^1/_7P$, $^1/_8P$, $\infty P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $^2/_3P\breve{\infty}$, $^4/_7P\breve{\infty}$, $^1/_2P\breve{\infty}$, $^2/_3P\breve{\infty}$, $^1/_3P\breve{\infty}$, $^2/_7P\breve{\infty}$, $^1/_4P\breve{\infty}$. Gemessen $\infty P : \infty P$ = 123°29′; 0P : P = 103°9′; 0P : $^1/_2P$ = 115°; 0P : $^1/_3$ P = 124°57; 0P : $^2/_7P$ = 129°14′; 0P : $^1/_4P$ = 133°3′; 0P : $^1/_5P$ = 139°25′; 0P $^1/_6P$ = 144°27′; 0P : $^1/_7P$ = 148°30′; 0P : $^1/_8P$ = 151°48′; $\infty P : \infty P\breve{\infty}$ = 118°15½′. Häufig Zwillinge, welche nach den Flächen ∞P verwachsen sind. G. v. Rath (*Pogg.* 122, 387). Spec. Gew. 6,393. Analyse; Sipöcz (*Ludwig's Mineral. Mittheil.* 1873, 1. Heft, 29).

Zu III, 289, Z. 13 v. o. Zusatz: D. *Tellursalpetersaures Bleioxyd.* — Durch Zusatz freier Tellursäure zu wässrigem salpeters. Bleioxyd. — Weißer, pulvriger Niederschlag. Oppenheim (*Ueber das Tellur*, Göttingen 1857, 22).

III, 297, Z. 14 v. u. statt (7) lies (6).

III, 305. *Eisenoxyduloxydhydrat.* Vermag organische Substanzen, sowie verschiedene Salze aus ihren Lösungen zu absorbiren. Vollständig absorbirt werden: Salpeters. Blei-, Silber-, Nickel- und Kupferoxyd, Chlorzink, schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Kupfer- und Zinkoxyd. Thonerde- und Chromalaun, sowie Brechweinstein werden so zersetzt, daß nur schwefels. oder weins. Kali gelöst bleiben. Die absorbirten Salze lassen sich durch kaltes oder heißes Wasser nicht auswaschen. Schwer absorbirt werden Salze der alkalischen Erden, nicht Magnesia- und Alkalisalze, sowie Quecksilberchlorid. Schober (*N. Rep. Pharm.* 19, 345; *J. B.* 1870, 338).

Zu III, 338, Z. 1. Statt Fe^2O^3, SO, $6H^2O$ lies Fe^2O^3, SO^2, $6H^2O$.

III, 340, Z. 24 v. u. Statt $Fe.O^2$, $7H^2O$ lies $Fe.O^2.SO^2$, $7H^2O$.

III, 358. *Wässriges Eisenchlorid.* Oxalsäure reducirt im directen Sonnenlichte zu Chlorür unter Kohlensäureentwicklung, Weinsteinsäure entfärbt unter diesen Umständen. SCHORAS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 11).

Zu III, 364. *Stickstoffeisen.* Das nach [III, 296, (4)] dargestellte Eisen ist nach MEIDINGER (*N. Jahrb. Pharm.* 17, 295; *J. B.* 1861, 304) ein Ammoniumeisen, höchstens 1,5 Proc. NH^4 haltend, nach KRÄMER (*Arch. Pharm.* [2] 105, 284; *J. B.* 1861, 305) Stickstoffeisen (in einer Probe 1,49 Proc. Stickstoff haltend), mit dem nach (1) dargestellten Stickstoffeisen ziemlich übereinstimmend.

Zu III, 368, Z. 11 v. u. Statt 364 lies 367.

Zu III, 395, Z. 15 v. u. Statt Thonerdekalk lies Eisenoxydkalk.

Zu III, 397. *Schwefels. Beryllerde-Eisenoxydul.* Nach MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, 45) nicht zu erhalten.

Zu III, 399, Z. 8 v. u. Zusatz: G*. *Alaun mit schwefelsaurem Eisenoxydulkali.* $K^2.O^2.SO^2,Al^2.O^6.(SO^2)^3,24H^2O$, $K^2.O^2.SO^2,12Fe.O^2.SO^2,H^2O$. — Zufällig gebildet bei Darstellung von Schwefel aus vulkanischer Erde. — Grüne regelmäßige Oktaeder. Luftbeständig. Hält sehr hartnäckig das Wasser beim Erwärmen zurück. DUFRESNOY (*Ann. Chim. Phys.* 60, 434; *Berzel. J. B.* 17, 159).

Zu III, 409. *Tantalsaures Eisenoxydul* wurde von EBELMEN (*Ann. min.* [5] 1, 186) aus einer glasigen Verbindung von Kieselsäure, Tantalsäure, Eisenoxydul und Kali in der Hitze des Porcellanofens dargestellt.

Zu III, 411, Z. 13 v. u. Zusatz: C*. *Metawolframsaures Eisenoxydul.* — Eisen löst sich in mäßig verdünnter Metawolframsäure. Das gleichzeitig gebildete Wolframoxyd bleibt mit blauer Farbe gelöst. — Krystallisch, jedoch kaum rein zu erhalten. SCHEIBLER (*J. pr. Chem.* 83, 315).

Zu III, 411, Z. 7 v. u. Zusatz: G. *Eisenwolframsäure.* — Eisenwolframs. Kali, mit Wasserstoffplatinchlorid und Weingeist behandelt, liefert ein Filtrat, das nach dem Eindampfen zum Syrup Krystalle von G absetzt. LAURENT.

H. *Eisenwolframsaures Ammoniumoxyd.* — Aus G und Ammoniak. LAURENT. Salz D giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von wolframs. Eisenoxyd. Das Filtrat scheint H zu enthalten. SCHEIBLER. — Geglüht, dann mit Ammoniak behandelt, giebt es eine eisenhaltige Lösung. Der größere Theil der Eisenwolframsäure ist aber in gewöhnliche Wolframsäure verwandelt. LAURENT.

I. *Eisenwolframsaures Kali.* — a. $9K^2O,2Fe^2O^3,12H^2O,45WO^3,54H^2O$. — Das geschmolzene Gemenge von Salpeter und kohlens. Kali mit überschüssigem Wolframit löst sich theilweise in siedendem Wasser und läßt beim Abdampfen ein braunes Gummi, das ohne Abscheidung von Eisenoxyd mit kohlens. Kali gekocht werden kann, aber, mit Salzsäure behandelt, beim Eindampfen in der Wärme große, regelmäßig sechsseitige Prismen von a liefert. — Verliert bei 200° 63 At. H^2O, bei Rothgluth noch 3 At. und wird dabei unlöslich. — Conc. Säuren scheiden keine Wolframsäure, Alkalien kein Eisenoxyd ab. Ferrocyankalium färbt nicht. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bilden kein Eisenoxydul. Erhitzt man aber die wässrige Lösung mit Kali oder Ammoniak, so scheidet sich allmählich wolframs. Eisenoxyd ab, und Säuren erzeugen jetzt einen reichlichen Niederschlag von Wolframsäure. LAURENT. — b. $18K^2O,2Fe^2O^3,3H^2O,45WO^3,54H^2O$. — Aus G und Kali. LAURENT.

K. *Eisenwolframsaurer Baryt.* — $21BaO,2Fe^2O^3,45WO^3,27H^2O$. — Aus G und Baryt. LAURENT (*Compt. rend.* 31, 693).

Zu III, 415 ganz unten. Zusatz: C*. *Halbschwefeleisenmangan.* Fe^2S,Mn^2S. — Bildet sich zuweilen in mit Kokes betriebenen Hohöfen. Schwarze, stark metallglänzende Reguläroktaeder mit Würfelflächen. Analyse: KARSTEN (*Arch. f. Min.* 9, 518).

Zu III, 416, Z. 3 v. o. Statt $3[Mn,Fe]^3$ lies $[Mn,Fe]^3$.

Zu III, 416. *Kieselsaures Eisenmanganoxydul.* — Bei einem Eisenschmelzversuche wurden auf der ungeschmolzenen Masse viele Krystalle dieser Verbindung gefunden. Spec. Gew. 4,03. Härte 5,5 bis 6. Undurchsichtig, an den Kanten bräunlich durchscheinend. Hielt: 30,97 Proc. SiO^2, 41,91 FeO, 15,28 MnO, 0,72 CaO, 2,38 MgO, etwa $4[Fe,Mn,Mg,Ca]O,3SiO^2$. MORO (*Ann. Pharm.* 55, 355).

Zu III, 417. *Wolframit.* Läßt sich bei der Hitze, wo Kochsalz größtentheils verdampft, aus schmelzendem Kochsalz umkrystallisiren und ist dann körnig und blättrig. Gef. 9,6 Proc. FeO, 13,79 MnO, 74,78 WO^3, 1,83 unlöslicher Rückstand. MANROSS (*Ann. Pharm.* 82, 348; *J. B.* 1852, 9).

Zu III, 419, Z. 8 v. o. Zusatz: M*. *Eisenmanganwolframsaures Ammoniumoxyd.* $12(NH^4)^2O, 6MnO, 2Fe^2O^3, 3H^2O, 45WO^3, 81H^2O$. — Behandelt man Wolframit mit Salpetersalzsäure, wäscht den Rückstand unvollständig und behandelt ihn mit Ammoniak, so erhält man eine Lösung, welche zuerst gewöhnlich wolframs. Ammoniumoxyd absetzt; die Mutterlauge giebt beim Abdampfen und allmählichem Behandeln mit Salzsäure ein Magma sehr feiner Krystalle von M*. — Zersetzt sich bei 200°. Der Rückstand löst sich zwar leicht in Wasser, giebt aber beim Abdampfen tief rosenrothe, hexagonale Tafeln und weiße oder schwach gelbliche Nadeln. — In der Lösung von M* wird weder Eisenoxyd, Manganoxydul noch Wolframsäure durch irgend eine Reaction angezeigt, nach dem Kochen mit Säuren oder Alkalien dagegen leicht. — Nach Abscheidung des Ammoniaks durch Wasserstoffplatinchlorid läßt die zum Syrup abgedampfte Lösung die freie Säure [in Krystallen?]. LAURENT (*Compt. rend.* 31, 693).

Zu III, 434. *Kobalt und Sauerstoff.* — Schwammiges Kobalt, 40 Minuten im Kohlensäurestrom bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, entwickelt 40 cbcm., zu 90 Proc. aus Kohlenoxyd bestehendes Gas. Dagegen bleibt es in den durch Zersetzung der Oxalsäure in der Hitze erzeugten Gasen unverändert (vgl. III, 435). Co^3O^4 wird bei Bleischmelzhitze durch Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohle zu einem Gemenge von Metall und *Kobaltsuboxydul* Co^2O. BELL (*Chem. News* 23, 258, 267; *J. B.* 1871, 265).

Zu III, 446. *Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul.* — Scheint neben Vitriolöl oder beim Verwittern an der Luft die Hälfte des Wassers zu verlieren. Das völlig wasserfreie Salz scheint sich schon bei 150° zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen entwickeln sich nur Spuren von Phosphor, kein Wasser, aber nicht selbstentzündliche, mitunter auch selbstentzündliche Gase. Der pulverige Rückstand besteht aus 2 At. CoP^2O^6 und 1 At. CoP. Er beträgt 90,85 Proc. (Rechn. 90,65) und nimmt bei Oxydation mit Salpetersäure 12,9 Proc. an Gewicht zu (Rechn. 10,69). Die Zersetzung ist daher: $3Co.O^2.(PH^2O)^2 = 2Co.O^2.(PO^2)^2 + CoP + PH^3 + 9H$. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.* 1872, 443).

Zu III, 459, Z. 20 v. o. Statt *Kobaltoxyd-Ammoniakhydrat* lies *Kobaltoxydhydrat-Ammoniak.*

Zu III, 494. *Flavokobaltsalze* sind nach späteren Untersuchungen von GIBBS (*Sill. Am. J.* [3] 6, 116; *Deutsche Ges. Ber.* 6, 830) als Purpureosalze zu betrachten, in welchem $^1/_3$ der Säure salpetrige Säure, $^1/_3$ Salpetersäure ist. Vergl. Berichtigung zu Flavokobaltchlorid. Die [III, 495 QQ, b und 498 SS, b] beschriebenen schwefelsauren und salpeters. Salze waren unreine Xanthokobaltsalze.

Zu III, 496. *Flavokobaltchlorid.* Das Salz hält nach GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 43) noch $2H^2O$. Nach einer späteren Berichtigung von GIBBS (*Deutsche Ges. Ber.* 6, 830) enthält es aber 4 At. Wasserstoff weniger und ist: $Cl^2.[10NH^3,Co^2].O^4.(NO)^2(NO^2)^2$. Die Salpetersäure rührt von käuflichem salpetrigs. Natron her. Das Flavokobaltchlorid krystallisirt bis auf den letzten Tropfen aus gleichen At. salpeters. Xanthokobaltoxyd und Xanthokobaltchlorid [ist daher wohl nur ein Xanthokobaltdoppelsalz, S. M. J.]. Die Umbildung zu salpeters. Xanthokobaltoxyd bei Einwirkung von salpeters. Silberoxyd, so wie die entsprechende Wirkung des oxals. Ammoniaks, werden daher einfach Doppelzersetzungen. GIBBS.

Zu III, 534. *Nickel und Sauerstoff.* Das Metall scheidet aus Kohlenoxyd nur wenig Kohle und bleibt größtentheils unverändert. Schwammiges Nickel verhält sich gegen Kohlensäure und Oxalsäuregase ganz wie schwammiges Kobalt (Zus. zu III, 434).

Zu III, 535. *Nickelsuboxyd.* Bildet sich auch beim Erhitzen von Nickeloxydul im Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle. BELL (*Chem. News* 23, 258 u. 267; *J. B.* 1871, 265).

Zu III, 539. *Nickeloxyd.* Wird beim Erhitzen in Kohlenoxyd zu Metall, unter gleichzeitiger Abscheidung von viel Kohle. BELL.

Zu III, 546. *Vierdrittel-Schwefelnickel.* Mit diesem nahe übereinstimmend scheint der *Beyrichit* von LIEBE (*Jahrb. Min.* 1871, 840; *J. B.* 1871, 1135). Schraubenförmig gedrehte, längsgestreifte, bleigraue Prismen, deren Härte etwas über 3. Hält 42,86 Proc. S, 54,23 Ni, 2,79 Fe. LIEBE giebt die Formel Ni^5S^7.

Zu III, 546, Z. 25 v. u. Zusatz: D*. *Tetrathionsaures Nickeloxydul.* — Wie das Kadmiumsalz (III, 67).

Zu III, 555. D. *Ueberchlorsaures Nickeloxydul.* — Aus dem Barytsalz und Nickelvitriol. — Zerfließlich, leicht in Weingeist löslich. P. GROTH (*Pogg.* 133, 226).

Zu III, 572. *Metawolframsaures Nickeloxydul.* — Hält 12,79 Proc. H^2O (Rechn. 12,57). SCHEIBLER.

Zu III, 572, Z. 9 v. u. Zusatz: D. *Fluoroxywolfram-Fluornickel.* $NiF^2,WO^2F^2,10H^2O$. — Zerfließlich. MARIGNAC.

Zu III, 579. *Nickel und Tellur. Tellurnickel,* Ni^2Te^3, kommt als *Melonit* in metallglänzenden, röthlich-weißen Körnern und Blättern vor. Hexagonal. Hält 20,98 Proc. Ni, 73,43 Te, 4,08 Ag, 0,72 Pb. GIBBS (*Sill. Am. J.* [2] 45, 313; *Dana's Syst.* 5. Ed. 801).

Zu III, 584 u. f. *Kupfer.* Neuere Untersuchungen über Atomgew., Eigenschaften und Verbindungen des Kupfers von W. HAMPE (*Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen* 21, 218; 22, 93) ergeben das Atomgewicht zu 63,33 (Mittelzahl; Grenzzahlen 63,315 und 63,339); das spec. Gew. im Vacuum gegen Wasser von 4° = 8,9445. Reines Kupfer ist ungewöhnlich weich, zähe und läßt sich zu Blättchen von 0,0026 ^{mm} ausschlagen. Es wird durch Schmelzen im Kohlensäuregase nicht verändert. W. HAMPE. S. Ausführ. *a. a. O.*

Zu III, 587. *Eigenschaften.* An gediegen Kupfer von Wallaroo, Australien, beobachtete SCHRAUF (*Min. Mittheil.* 1872, 53; *J. B.* 1872, 1090) die Combination $\frac{\infty O2}{2}$, O, auf Cuprit sitzend.

Zu III, 591. *Kupfer und Sauerstoff.* Schwammiges Kupfer bleibt beim Erhitzen in Kohlenoxyd und Oxalsäuregasen unverändert. BELL (*Chem. News* 23, 258; *J. B.* 1871, 265). S. dagegen HAMPE (*a. a. O.*).

Zu III, 592. *Kupfersuboxyd.* S. auch GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. News* 25, 193; *J. B.* 1872, 251).

Zu III, 598. *Kupferoxyd. Zersetzungen.* Kupferoxyd wird durch Kohlenoxyd bei Zinkschmelzhitze nicht ganz vollständig reducirt, durch Oxalsäuregase bei schwacher Rothgluth vollständig. BELL (*Chem. News* 23, 258; *J. B.* 1871, 265). — Phosphorchlorür zersetzt bei 160° in geschlossener Röhre nach: $17\,CuO + 5\,PCl^3 = 2Cu^3.O^6.(PO)^2 + 5Cu^2Cl^2 + CuCl^2 + POCl^3$. Kupferoxyd, mit Phosphorchlorür befeuchtet, zeigt bei starkem Erhitzen über der Lampe Erglühen und Flamme. MICHAELIS (*J. pr. Chem.* [2] 4, 456; *J. B.* 1871, 249).

Zu III, 601. Kupferoxydsalze werden durch Kochen mit phosphoriger Säure, nicht oder wenig mit phosphorigs. Salzen reducirt: $Cu.O^2.SO^2 + 3H^2.O^2.PHO + 3H^2O = 3H^3.O^3.PO + H^2.O^2.SO^2 + Cu + 2H^2O$. RAMMELSBERG (*Berl. Akad. Ber.* 1872, 572).

Zu III, 605. F. *Kupferhyperoxyd.* Bildet sich beim Zusammentreffen von wässrigem Natriumhyperoxyd und Kupferoxydsalzen als gelber Niederschlag, welcher sich bei überschüssigem Natriumhyperoxyd mit diesem unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausscheidung von Kupferoxydhydrat wieder zersetzt. Ebenso löst sich der gelbe Niederschlag von F, welchen ammoniakalisches Kupferoxyd aus ammoniakalischem Wasserstoffhyperoxyd fällt, allmählich unter Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffhyperoxyds zu blauem Kupferoxydammoniak. BRODIE (*Lond. R. Soc. Proc.* 12, 209; *J. B.* 1862, 115).

Zu III, 621, unten. Zusatz: C*. *Tetrathionsaures Kupferoxydul.* — Das wässrige Salz entsteht bei Einwirkung von unterschwefligs. Baryt auf Kupfervitriol. Zersetzt sich leicht, schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen, in Schwefelkupfer und Schwefelsäure: $Cu^4.O^2.S^4O^4 = 4CuS + 2SO^3$. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 150).

C**. *Tetrathionsaures Kupferoxyd.* — Läßt sich nicht durch Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt erhalten, KESSLER (*Pogg.* 74, 249; *J. B.* 1847 u. 1848, 376), jedoch zersetzt es sich nicht in ähnlicher Weise wie C*. CHANCEL u. DIACON.

Zu III, 627. *Brochantit.* S. auch: LUDWIG (*Min. Mitth.* 1873, 38).

Zu III, 640. *Kupferchlorür.* Das nach (8) dargestellte wird nach WÖHLER (*Ann. Pharm.* 130, 373; *J. B.* 1864, 278) mit wässriger schwefliger Säure gewaschen. — Es wird unter siedendem Wasser ziegelroth, unter wässriger schwefliger Säure im directen Sonnenlicht nach 5 Minuten zu kupferrothen, metallglänzenden, bei starker Vergrößerung bläulich durchscheinenden Blättchen, die sich an der Luft leicht zu grünem Oxychlorid oxydiren und wahrscheinlich ein Oxychlorür darstellen. WÖHLER.

Zu III, 645. *Atacamit.* S. auch: LUDWIG (*Min. Mitth.* 1873, 35).

Zu III, 652, Z. 8 v. o. Zusatz: C*. *Kupferammonium*. — Wie Zinkammonium (III, 35), nur aus Kupferchlorid-Ammoniak. Weyl.

Zu III, 676. *Kaliumkupferchlorür*. — Wird durch Kupferchlorid und durch Chlorzink unter Abscheidung von Kupferchlorür zersetzt. Dehérain (*Rép. Chim. pure* 1860, 154).

Zu III, 677. *Kaliumkupferchlorid*. — Wässriges Zinnchlorid zersetzt unter Bildung von Kaliumzinnchlorid. Dehérain.

Zu III, 683, Z. 16 v. o. Statt *Kupferoxyd-* lies *Kupferoxydul-*.

Zu III, 687. *Schwefelsaure Kupferoxyd-Beryllerde*. Nach Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, 45) nicht zu erhalten.

Zu III, 695. *Fluoroxywolframkupfer*. — Monoklinisch, sehr leicht krystallisirbar. Die Flächen zweier Hemipyramiden —P und P und der Basis 0P herrschen vor. Untergeordnet finden sich ∞P, ∞P̀∞ und P̀∞. Gemessen ∞P : ∞P = 106°40′; ∞P̀∞ : ∞P = 126°40′; 0P : P = 142°40′; 0P : ∞P 100°30′; 0P : P = 47°20′; —P : —P = 136°30′; ∞P̀∞ : —P = 111°40′; P : P = 126°56′; ∞P̀∞ : P = 116°30′; 0P : P̀∞ = 151°30′; —P : P̀∞ = 150°30′. — Die luftbeständigen Krystalle verlieren bei 100° nicht an Gewicht. Bei höherer Temp. decrepitiren sie, verlieren dann Wasser und Fluorwasserstoff und verwandeln sich allmählich beim Glühen an der Luft in wolframs. Kupferoxyd. — Ziemlich leicht in Wasser löslich. Hält 43,15 Proc. W, 14,65 Cu, 18,20 F, 16,65 H^2O (Rechn. 43,04; 14,86; 17,77; 16,84). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3] 69, 77).

Zu III, 695. *Fluoroxywolframkupfer mit Fluorammonium*. — Krystallisirt sehr leicht aus der mit Fluorammonium versetzten Lösung von F. Tetragonal. Die mitunter etwas gekrümmten Flächen des ersten Prismas ∞P und der Basis 0P herrschen vor. Die Combinationskanten beider sind durch ein Oktaeder P abgestumpft, dessen Endkanten mitunter durch P∞ abgestumpft werden. P∞ : P∞ = 117°4′; P∞ : ∞P = 121°—122°; 0P : P∞ = 132°—133°; 0P : P = 123°. Verliert beim Glühen mit Bleioxyd 21,30 Proc. Wasser und Ammoniak (Rechn. 21,10). Hält 39,42 Proc. W, 13,67 Cu, 20,5 F (Rechn. 39,61; 13,67; 20,45). Marignac.

Zu III, 697. *Chrom-Kupferoxyd*. — Zur Darstellung ist Glühen in der Muffel nöthig. Glüht man im Tiegel, so bildet sich gewöhnlich durch Einwirkung der Verbrennungsgase Chromoxyd-Kupferoxydul: $2(3CuO,CrO^3) + 4CO = Cu^2O,Cr^2O^3 + 4CuO + 4CO^2$. Dieses bleibt beim Ausziehen mit Salzsäure zurück, Persoz (*Compt. rend.* 53, 71), und zwar in bleiglänzenden, dreieckigen Tafeln, anscheinend Oktaedern, unter dem Mikroskop zuweilen roth im reflectirten, grün im durchfallenden Licht. Friedel (bei Persoz).

Zu III, 706. *Arsensaures Kupferoxyd-Ammoniak*. Zusatz: b. $3NH^3,3CuO,As^2O^5,4H^2O$. — Durch Auflösen des basisch-arsens. Kupferoxyds in Ammoniak und Auskrystallisirenlassen erhält man himmelblaue Prismen, nach Damour's Angaben triklinische Combinationen von ∞P′, ∞′P, 0P. — ∞P′ : ∞′P = 119°0′; 0P : ∞′P = 120°45′; 0P : ∞P′ = 126°17′. — Spec. Gew. 3,05. Luftbeständig. Verliert bei 300° viel Wasser und Ammoniak. Bei anfangender Rothgluth wird es ziegelroth unter völliger Zersetzung und Abgabe von arseniger Säure. Der Rückstand schmilzt bei noch stärkerer Hitze. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. Hält 8,51 Proc. NH^3, 40,32 CuO, 38,97 As^2O^5, 12,20 H^2O (Rechn. 8,62; 40,32; 38,89; 12,17). Damour (*J. pr. Chem.* 37, 485). Für einerlei mit diesem Salz erklärt Girard (*Compt. rend.* 36, 794; *J. B.* 1853, 360) das aus weingeistigem und ammoniakalischem arsenigs. Kupferoxydul bei freiwilligem Verdunsten an der Luft (nicht im Vacuum) anschießende Salz, jedoch nimmt Er in letzterem (wie übrigens auch Damour durch Fehlrechnung in dem Seinigen) 6 At. NH^3 an.

Zu III, 706, Z. 13 v. o. Zusatz: I. *Arsensiliciumkupfer*. $Cu^4Si^9As^4$. — Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit überschüssigem Arsen und Silicium unter Kryolith erhält man einen spröden, speißgrauen Regulus von krystallischem Gefüge, 31,88 Proc. Cu, 31,21 Si haltend (Rechn. 31,51; 31,27). Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193; *Chem. Centr.* 1864, 778).

Zu III, 720. *Zinnsaures Kupferoxyd*. Ueber Darst. als Farbenmaterial s. Elsner (*Dessen chem. techn. Mitth.* 1859—60; *Polyt. Centralbl.* 1861, 494).

Zu III, 731, Z. 19 v. u. Zusatz: P*. *Schwefligsaures Kupferoxydul-Eisenoxyduloxyd-Natron*. $Cu^2O,2FeO,Fe^2O^3,Na^2O,6SO^2,16H^2O$. — Man fügt zu der Lösung von 1 At. Kupfervitriol und 2 At. Eisenvitriol eine Lösung von gesättigt- schwefligs.

Natron, wobei der anfangs entstehende Niederschlag sich zur dunkelpurpurrothen Flüssigkeit löst, welche nach einigen Stunden reichlich Krystalle absetzt: $2Cu.O^2.SO^2 + 4Fe.O^2.SO + ^27Na^2.O^2.SO = Cu^2.O^2.SO, Na^2.O^2.SO, 2Fe.O^2.SO, Fe^2O^3, 2SO^2 + 6Na^2.O^2.SO^2$. — Versetzt man die purpurrothe Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so wird sie schwach grün, beim Stehen an der Luft färbt es sich aber von oben nach unten wieder purpurn und setzt Krystalle ab. — Kleine, fast schwarze, purpurbraun durchsichtige Krystalle von kastanienbraunem Pulver. Sie verlieren bei 100° 17,7 bis 18,54 Proc. Wasser (12 At. = 18,28) und werden schwarzbraun, in stärkerer Hitze geben sie noch mehr Wasser aus, zugleich aber schweflige Säure. Der beim Glühen an der Luft bleibende Rückstand giebt an Wasser viel Kupfer- und Eisenvitriol nebst schwefels. Natron ab und läßt sehr schön rothes Eisenoxyd. — 1 Th. Salz löst sich in etwa 1000 Th. kaltem Wasser (beim Kochen wird es schwarzbraun) zu einer braunrothen Flüssigkeit. Es löst sich leicht ohne Abscheidung von Kupfer mit blauer Farbe in verdünnter Schwefelsäure (die Lösung verhält sich wie ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol); in kalter verdünnter Salzsäure ohne Abscheidung von Kupferchlorür mit grüner Farbe. Letztere Lösung giebt mit Chlorbarium keine Fällung, nach Zusatz von Kochsalz entfärbt sie sich beim Kochen und hält jetzt Schwefelsäure. — Die wässrige Lösung wird durch kohlens. Kalk in der Kälte nicht gefällt. Hält im Mittel 10,48 Proc. Cu, 18,20 Fe, 5,46 Na^2O, 32,67 SO^2 (Rechn. 40,75; 18,96; 5,26; 32,51). A. Stromeyer (*Ann. Pharm.* 109, 237; *J. B.* 1859, 218).

Zu III, 733. *Kupfer und Kobalt.* Mit Kobalt giebt das Kupfer bei Kupferschmelzhitze schmelzende Legirungen, die nach dem Glühen ductil und hämmerbar sind. Valenciennes (*Compt. rend.* 70, 607).

Zu III, 742. *Eigenschaften.* Die schädliche Wirkung der Quecksilberdämpfe wird durch Ammoniakgas aufgehoben. J. Meyer (*Compt. rend.* 76, 648; *J. B.* 1873, 287).

Zu III, 760. *Schwarzes Quecksilbersulfid*, nach (3) dargestellt, zeigt 7,552 spec. Gew. Moore.

Zu III, 769. *Quecksilberjodür.* — *Darst.* (1). Williams (*Pharm. J. Trans.* (3) 3, 1015; *J. B.* 1873, 288) zieht vorhandenes Jodid durch Kochsalzlösung aus. — Yvon (*Compt. rend.* 76, 1607; *J. B.* 1873, 287) erhitzt gleiche At. Jod und Quecksilber in einer Retorte auf dem Sandbade nicht über 250°, wobei sich ziemlich große, schön rothe, beim Erkalten gelb werdende orthorhombische Krystalle von Hg^2J^2 absetzen. Rhombisch. Gewöhnlich Combinationen der drei Pinakoide $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$ und 0P mit $^2/_3P$, 2P und $P\bar{\infty}$. Gemessen 2P : 2P = 97°12′ etwa und $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ = 131°20′ etwa. Bouchardat (bei Yvon). Im Natriumlicht erscheinen die Krystalle glänzend hellgrün. Sie werden bei 70° roth, bei 220° granatroth, beim Erkalten wieder gelb. Sie sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen auf 190° unzersetzt, werden bei 220° weich, schmelzen bei 290° zur schwarzen Flüssigkeit, welche bei 310° siedet. Bei plötzlichem Erhitzen tritt Zersetzung ein: es sublimiren hellgelbe, glänzende Blättchen, an der Luft allmählich ziegelroth werdend, 58 Proc. Hg, 40 J haltend (Rechn. für $6HgO, 7HgJ^2$ = 58,11; 39,74). Das sublimirte Quecksilberjodür hält 61,17 Proc. Hg, 38,76 J (Rechn. 61,16 u. 38,84). Yvon. Vgl. B. S. M. J. — *Darst.* (3). Lefort (*Pharm. J. Trans.* [3] 3, 823; *J. B.* 1873, 288) löst 1 Th. essigs. Quecksilberoxyd in einer Lösung von 2 Th. ganz reinem pyrophosphors. Natron in 10 Th. warmem Wasser und versetzt mit 1 Th. wässrigem Jodkalium.

Zu III, 772, Z. 14 v. o. Statt: (bei 238°1). lies: (bei 238°. Oppenheim).

Zu III, 772. *Quecksilberjodid. α. Rothes.* — Außer der gewöhnlichen steilen Pyramide beobachtete Groth noch eine flachere $^1/_4P$, welche der des Quecksilbercyanids so nahe steht, daß man beide Substanzen als isomorph betrachten muß. Groth (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 575).

Zu III, 778. *Quecksilberbromid.* Schmilzt bei 222 bis 223°. Oppenheim.

Zu III, 781, Z. 15 v. u. Zusatz: I. *Quecksilberjodobromid.* HgJBr. — 1. Durch Einwirkung von Alkoholradicaljodiden auf in Aceton gelöstes Quecksilberbromid: $RJ + HgBr^2 = RBr + HgJBr$. Bei Ueberschuß von Alkoholradicaljodid schießt aus der Mutterlauge rothes Jodquecksilber an, jedoch vom gewöhnlichen optisch verschieden. — 2. Man läßt ein Gemenge von Quecksilberbromid und -Jodid aus Aether oder Aceton krystallisiren. — 3. Man versetzt eine Lösung von Quecksilberbromid in Aceton mit Jod, wo gleichzeitig der stechende Geruch des gebromten Acetons auftritt. — Schwefelgelbe, durchsichtige, rhombische Prismen, ∞P mit der Endfläche

0P. Oppenheim. Combinationskanten beider durch P, 2P und 4P abgestumpft. Prismenflächen glänzend, Pyramidenflächen ziemlich matt. — Gemessen: ∞P : ∞P an a = 114°25'; ∞P : P = 149°30'; 0P : P = 120°32'; 0P : 2P = 106°49'; 0P : 4P = 98°35'. Zwillinge mit ∞P verwachsen. Spaltbar nach 0P. Isomorph mit dem gelben Quecksilberjodid. Die gemessenen Winkel stehen, ähnlich wie bei isomorphen überchlorsauren und übermangansauren Salzen, nicht in der Mitte zwischen denen des HgJ^2 und $HgBr^2$. P. Groth. Schmilzt bei 229°, also bei einer zwischen dem Schmelzpunkt des Quecksilberjodids und -Bromids in der Mitte liegenden Temp. Siedet etwas über 360°. Läßt sich unverändert umsublimiren und krystallisirt unverändert aus Aether in Schuppen. Das so umkrystallisirte Salz hält 48,82 Proc. Hg (Rechn. 49,14). Oppenheim (*Deutsche Ges. Ber.* 2, 571).

Zu III, 782, Z. 4 v. o. ist hinzuzufügen: Oxalsäure reducirt beim Erhitzen sehr unvollständig, im Sonnenlichte leicht. Schoras (*Deutsche Ges. Ber.* 3, 11).

Zu III, 789, Z. 6 v. u. Vgl. III, 999.

Zu III, 811, Z. 20 v. v. Statt *β* lies *ββ*.

Zu III, 865. *Quecksilber und Silicium.* — Beide vereinigen sich weder bei 100° noch bei 300° in verschlossenen Röhren, noch auch bei Berührung unter verdünntem Natron. Winkler (*J. pr. Chem.* 91, 193).

Zu III, 868, Z. 22 v. u. Zusatz: G. *Kieselwolframsaures Quecksilberoxydul.* $4Hg^2O, 12WO^3, SiO^2$. *Silicotungstate quadrimercureux.* — Schwerer, blaßgelber, sehr voluminöser Niederschlag, welchen salpeters. Quecksilberoxydul aus allen, auch aus sehr sauren Lösungen der kieselwolframs. Salze abscheidet. — Nicht in Wasser, kaum in verdünnter Salpetersäure löslich. Bildet mit Salzsäure Quecksilberchlorür und freie Kieselwolframsäure. Hält bei 100° 61,4 Proc. WO^3, 1,25 SiO^2, 35,83 Hg^2O (Rechn. 61,76; 1,33; 36,91). Beim Schmelzen mit kohlens. Natron entwickelt es 12,85 Proc. CO^2 (13 At. = 12,69). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 43).

Zu III, 879 unten. Zusatz: H. *Tellursalpeters. Quecksilberoxydul.* — Wie das Bleioxydsalz (III, 1382, o). — Käsig, anfangs weiß, färbt sich an der Luft gelblich. Oppenheim.

Zu III, 910, Z. 25 v. u. Die von Renault beschriebene reducirende Wirkung des Wasserstoffs auf Silbersalze wird nach späteren Mittheilungen Renault's (*Compt. rend.* 76, 384; *J. B.* 1873, 289) durch geringe Beimengungen von Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff veranlaßt.

Zu III, 969, Z. 4 v. o. Statt Silber lies Silbersalpeter. — Z. 15, 20 und 21 v. u. Statt Natron, Chlornatrium, Natron lies Kalk, Chlorcalcium, Kalk.

Zu III, 972, Z. 13 v. u. Zusatz: E*. *Fluoroxywolfram-Fluorsilber.* — Sehr leicht löslich und zersetzbar. Marignac.

Zu III, 1026, Z. 19 v. o. Zusatz: F*. *Goldchlorür-Ammoniak.* $NH^3, AuCl$. — Farblose, seidenglänzende Nadeln und Schuppen, sehr leicht unter Abscheidung von Gold zersetzbar. Blomstrand (*Oefvers. af K. Sv. Akad. Förhandl.* 1869, 222).

Zu III, 1031, Z. 18 v. o. Statt 5 At. H^2O lies 2½ At. H^2O.

Zu III, 1036, Z. 3 v. u. Zusatz: *Gold und Cerium. Ceriumgoldchlorid.* $3CeCl^2, 2AuCl^3, 20H^2O$. — Man läßt conc. Lösungen der gemischten Salze mehrere Tage neben Chlorcalcium stehen und reinigt das abgeschiedene Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser. — Gelbe, durchsichtige Krystalle. Holzmann. Wahrscheinlich monoklinisch und dann Combinationen des Prismas ∞P, der Basis 0P und des Klinopinakoids ∞P$\grave{\infty}$. Messungen nur annähernd; ∞P : ∞P$\grave{\infty}$ = 115°. Das optische Verhalten deutet ebenfalls auf das monokline System. Durch die Flächen 0P betrachtet stark dichroitisch. Lang (bei Holzmann, *Zeitschr. Chem.* 1862, 668). Zerfließt an feuchter Luft ungemein schnell, verwittert nach längerer Zeit neben Kalihydrat, schmilzt weit unter 100° im Krystallwasser. Löst sich leicht auch in absolutem Weingeist. Holzmann (*Zeitschr. Chem. Pharm.* 1862, 668; *Chem. Centr.* 1863, 206). — Jolin (*Bull. soc. chim.* [2] 21, 534) beschreibt ein anderes Salz, $CeCl^3, AuCl^3, 13H^2O$ (Ce = 137,3. Vergl. III, 1183 o.), als gelbe, zerfließliche Prismen, welche neben Vitriolöl $4H^2O$, bei 100° $5H^2O$ verlieren. Gef. 17,01 Proc. Ce, 25,63 Au, 60,97 Au + $Ce^2.O^6.(SO^2)^3$ (Rechn. 17,64; 25,19; 61,25). Jolin.

Zu III, 1046, Z. 1 und 2 v. o. Statt Au^2O^4 lies Au^2O^2.

Zu III, 1053, Z. 16 v. u. Zusatz: S. dagegen Schubarth (*Pogg.* 65, 621).

III, 1056, Z. 25 v. u. ist statt: „Anwendung des Zinks“ zu lesen: Wiederabscheidung der Platinmetalle.

Bayerische Staatsbibliothek München

Zu III, 1061, Z. 12 v. o. Zusatz: Die geringste Spur Iridium im Wasserstoffplatinchlorid läßt sich mit Hülfe von Luteokobaltplatinchlorid (III, 1206) entdecken. Gibbs (*Sill. Am. J.* [2] 37, 60). Vergl. III, 1286 u. 1287.

Zu III, 1074. *Platinsulfür.* Zur Darst. kocht man Platinchloridlösung mit wenig überschüssigem unterschwefligs. Natron [vgl. III, 1164 u. Vohl (*Ann. Pharm.* 96, 237)], bis die Flüssigkeit tief braunroth geworden ist, verdünnt sehr stark mit Wasser, versetzt mit Salzsäure und erwärmt einige Stunden oder Tage fast auf 100°, bis alle schweflige Säure entwichen. Die Flüssigkeit ist farblos, das Platinsulfür grau, mit Schwefel gemengt, aber sehr leicht auszuwaschen. Knop (*Chem. Centr.* 1859, 17).

Zu III, 1127. *Ammoniumplatinchlorid.* Ueber Einwirkung von unterschwefligs. Natron s. III, 1169. — 1 Th. Platinsalmiak löst sich in 26535 Th. Weingeist von 97,5 Proc., in 1406 Th. von 76 Proc., in 665 Th. von 55 Proc., in 672 Th. mit Salzsäure angesäuertem Weingeist von 76 Proc. Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 118).

Zu III, 1146, Z. 19 v. u. Statt *Platinoxydul* lies *Platinoxyduloxyd.*

Zu III, 1164. *Kaliumplatinchlorid.* — Löst sich nicht in absolutem Weingeist und Aether. Dagegen löst sich nach Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 117) 1 Th. farblos in 12083 Th. Weingeist von 97,5 Proc., in 3775 Th. von 76 Proc., in 1053 Th. von 55 Proc., in 1835 Th. mit Salzsäure angesäuertem Weingeist von 76 Proc.

Zu III, 1177, Z. 7 v. o. Statt *Platinoxyd-* lies *Platinoxydul-.*

Zu III, 1199, Z. 22 v. o. Statt *Zinnsaures Platinoxydul-Natron* lies *Zinnsaures Zinn-Platinoxydul-Natron.*

Zu III, 1212. *Kupferchlorid-Ammoniak mit Platinchlorür.* — Löst sich leicht [?] in verdünnter Schwefelsäure. Vitriolöl wirkt sehr heftig ein, unter Abscheidung eines braunen Pulvers, das bei Wasserzusatz verschwindet. Kali färbt grün, entwickelt reichlich Ammoniak; beim Kochen bildet sich ein brauner Körper, der nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen im Rohr detonirt, mit Vitriolöl Stickstoff entwickelt, an Ammoniak Kupferoxyd abgiebt und etwa die Zusammensetzung NH^3, CuO,PtO hat (gef. 64,71 Proc. PtO, 26,37 CuO, 6,54 NH^3; Rechn. 68,92; 25,6; 5,48). Bei sehr langem Kochen mit Kali unter Luftabschluß bildet sich auch ein brauner, detonirender Körper, aber von anderer Zusammensetzung. — Ammoniak giebt beim Kochen unter Luftabschluß eine blaue Lösung und einen braunen, kupferfreien Körper, welcher $2NH^3$,PtO hält, und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die blaue Lösung entfärbt sich beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen Körpers, 91,82 Proc. CuO, 4,63 NH^3, 2,84 Pt haltend. Das farblose Filtrat, zur Trockne verdampft, liefert einen Rückstand von Salmiak und Platodiammoniumchlorid. Im ursprünglichen Salze wurde gefunden 13,66 Proc. NH^3, 13,65 Cu, 41,24 Pt und 29,96 Cl. Millon u. Commaille (*Ann. Chim. Phys.* [4] 3, 316).

Zu III, 1229. *Kohlenstoffpalladium.* — Auch beim Glühen des Palladiums im Dampfe von Aethylen, Schwefelkohlenstoff (hier bildet sich gleichzeitig Schwefelpalladium), Aether, Weingeist, Chlormethyl (nicht in Kohlenoxyd, Methan, Benzol, Naphtalin), bilden sich ähnliche kohlige Massen von höchst variirender Zusammensetzung und ohne den Charakter chemischer Verbindungen. Wood (*The Action of Carbon on Palladium,* Leicester 1859).

Zu III, 1298, Z. 4 v. o. Statt $Jr^2.O^6.(SO)^2$ lies $Jr^2.O^6.(SO)^3$.

Zu III, 1301, Z. 8 v. u. Statt *Iridiumoxyd* lies *Iridiumsesquioxyd.*

Zu III, 1306. *Ammonium-Iridiumsesquichlorid.* Die dunkelgrünen Krystalle sind rubinroth durchscheinend. Die verdünnte Lösung ist olivengrün, sowohl im reflectirten wie im durchfallenden Licht. Die sehr conc. Lösung ist fast undurchsichtig, beim Verdünnen wird sie weinroth im durchfallenden Licht, im reflectirten hellolivengrün mit einer rothen Nuance; bei Zusatz von etwas mehr Wasser wird sie roth, sowohl im reflectirten wie im durchfallenden Licht, jedoch deutlicher im durchfallenden. Carey Lea (*Sill. Am. J.* [2] 38, 89).

Zu III, 1316, Z. 4 v. u. Statt salpetrigsaures Iridiumsesquichlorid- lies salpetrigsaures Iridiumsesquioxyd-.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gmelin, Leopold, / Kraut, Karl Johann, / Hilger, Albert,

Handbuch der anorganischen Chemie

Bd.: 3

Heidelberg 1875

BHS II I 146-3
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11313258-7